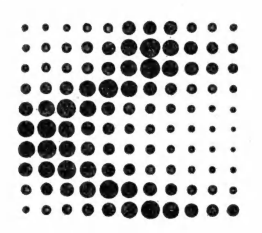
Г. ВОРОНКОВ

ЭЛЕК-ТРИ-ЧЕСТВО В МИРЕ ХИМИИ

Издательство «Знание»

Г. ВОРОНКОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО В МИРЕ ХИМИИ



Издательство "Знание"
Москва 1987

ББК 24.5
В75

Автор: ВОРОНКОВ Георгий Яковлевич — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института горного дела имени А. А. Скочинского Академии наук СССР, специалист по электрохимии и физико-химии, изобретатель.

Рецензент: Соболь В. В.— кандидат химических наук.

Предисловие профессора, доктора химических наук В. В: БАТРАКОВА.

Воронков Г. Я.

В75 Электричество в мире химии.— М.: Знание, 1987.— 144 с.— ил.

25 к. 65 000 экз.

Научно-популярная книга о том, как трудом многих поколений ученых, среди которых были М. В. Ломоносов, Л. Гальвани, А. Вольта, В. В. Петров, Г. Дэви, М. Фарадей, создавалась и развивалась электрохимия, изучающая связи между электричеством и химическими процессами. Электрохимия — основа химических источников тока, а также многих прогрессивных технологических процессов, играющих важную роль в промышленности. Работа нервных клеток и передача нервных импульсов в организме тоже опирается на электрохимию.

Для широкого круга читателей.

В $\frac{1805000000-017}{073(02)-87}$ 23—87 ББК 24.5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди научных идей, оказавших огромное влияние на развитие человеческого общества, на прогресс техники, экономики и культуры, на весь облик нашей цивилизации, немаловажное место занимает идея взаимосвязи электрических и химических явлений.

Высказанная 230 лет назад гениальным М. В. Ломоносовым, воплотившись в открытиях Гальвани и Вольты, она привела к созданию химического источника тока — вольтова столба. Но это было только начало. Прежде чем по-настоящему воплотить в жизнь эту идею, человечество прошло большой путь научных исканий, накапливая и осмысливая массу новых знаний в области физики и химии.

Появление первого химического источника тока стимулировало изучение природы электричества и его действия на различные вещества. Полтора века отделяют нас от того дня, когда Фарадей окончательно сформулировал законы электролиза, после чего ученые многих стран, в том числе и России, начали последовательно проникать в сущность таких сложных явлений, как связь электрического заряда с частицами вещества, понимать, какова истинная роль химических процессов в образовании гальванического тока, в каком состоянии находится в растворе вещество и какие проявляет свойства, как устроен этот удивительный электрический слой, лежащий на границе твердого тела с раствором и влияющий на химические и физические особенности поверхностных явлений. Так шаг за шагом дело шло к формированию электрохимии сначала как раздела химии, а затем и как самостоятельной науки.

Широко шагает химия в промышленное производство, энергетику, транспорт, связь, культуру и быт; ускоряется процесс внедрения в жизнь новых научных идей. Вклад наших химиков в ускорение научно-технического прогресса неоценим. Все более надежными, прочными, износостойкими, экономичными и эстетически привлекательными становятся изделия промышленности. Все более весомый

вклад в развитие народного хозяйства вносят электрохимики — ученые и производственники.

Трудами многих ученых, среди которых были и мировые величины, увенчанные высшими премиями, и люди малоизвестные, но талантливые и беззаветно преданные поискам истины, сотни и тысячи инженеров, техников, рабочих, была создана затем и огромная электрохимическая индустрия, плодами которой человек пользуется ежечасно, даже не задумываясь об их происхождении. Это и аккумуляторы в автомобилях, и батарейки в транзисторах, и бессчетное количество металлических покрытий на вещах, к которым мы прикасаемся,— всего перечислить невозможно! Всем этим изделиям и порождающим их технологиям посвящена последняя, восьмая глава книги, в которой дана и история электрохимии как промышленности, и сегодняшний ее день, и завтрашний.

Историзм вообще свойствен книге Г. Я. Воронкова, в которой повествуется, «как было дело» от шумеров до Гальвани и от Гальвани до Фрумкина. Иногда рассказ лаконичен и суховат, иногда, напротив, заблестит в нем живая, яркая подробность, рисующая характер персонажа или глубинную суть проблемы. Так перед нами встают далеко не бесплотные образы того же Гальвани, Ломоносова, Дэви, Фарадея, Якоби, Нернста. Так влечет к себе таинственный двойной электрический слой. Так будит наше воображение старая, но вечно юная мечта об электромобиле и об экологически благоприятных процессах и устройствах... Хочется верить, что, познакомившись с приключениями электричества в мире химии, читатель разделит наш энтузиазм и убежденность в непреходящем значении тех идей, которые легли в основание электрохимии, как для естествознания вообще, так и для интенсивного прогресса науки и техники, являющегося сегодня главной заботой партии и народа.

В. Батраков,
профессор,
доктор химических наук

ГЛАВА 1. РОЖДЕНИЕ ИДЕИ

Находки под Багдадом

С незапамятных времен человек начал осваивать химические процессы. Что такое дубление кожи, окраска тканей, гончарное производство, получение металлов и сплавов из руды, как не химия, обыкновенная практическая химия, совокупность технологических приемов, основанных на превращениях веществ... Другое дело, что осознание закономерностей этих превращений, проникновение в их атомно-молекулярные механизмы пришло много позже.

А электричество? Находило ли оно применение в те далекие времена? Это вопрос посложнее. Конечно, человек знал об электрических скатах и угрях, наблюдал разрушительное действие молнии, видел, как натертый янтарь притягивает лоскутки и даже, возможно, догадывался о родстве всех этих явлений. Но шло ли дело дальше этих догадок?

В III тыс. до н. э. в горных областях Шумера (на территории современного Ирака), по свидетельству археологов, уже добывали медь, а около 1500 г. до н. э. в Малой Азии и на Южном Кавказе умели плавить железо с помощью «жаркого пламени», получаемого при продувке воздуха через горящий древесный уголь. Это была эпоха, когда человек учился добывать металлы и изготовлять из них разнообразные изделия. Кроме меди и железа, в употреблении были свинец, олово, ртуть, золото, серебро. Появились первые электролиты — уксусная и лимонная кислота, сода, поташ, сульфат меди, различные соли, гидроокиси щелочных металлов. Вполне достаточно, чтобы случайным сочетанием двух разнородных металлов, опущенных в раствор электролита, получить химический источник тока.

Лет пятьдесят назад под Багдадом археологи нашли керамический сосуд с остатками железа и меди. Что это? Не гальванический ли элемент? Ведь если залить этот сосуд раствором электролита, будет вырабатываться электрический ток. Но для чего понадобился шумерам гальванический элемент?

Прошло четверть века, и южнее Багдада, на высоком берегу Тигра, археологи раскопали конусообразные керамические сосуды, в которых обнаружились разъединенные медные цилиндры и железные бруски. Опять гальванический элемент? Неподалеку были найдены серебряные украшения, на которых хорошо сохранилась позолота. Так вот для чего! В наше время для нанесения тонкого слоя золота поверх серебра пользуются электролизом — другого способа нет. Но неужели и шумерам был известен электролиз? А почему бы и нет: ведь каким-то образом им удавалось наносить золото на серебро, и если это был не электролиз, то что же? Жаль только, что ни в одном из шумерских текстов нет и намека на то, что в те времена умели получать электрический ток и пользоваться им. Тогда гипотеза, пусть даже и весьма правдоподобная, превратилась бы в доказательство.

Как бы то ни было, ни в эпоху Древней Греции и Древнего Рима, ни в средние века мы не находим никаких свидетельств практического использования электричества. Если и был известен шумерам гальванический элемент, то его секрет погиб вместе с их царством. Между тем химия, где и должно было начаться применение электричества, на месте не стояла. В поисках способа получения золота и серебра из неблагородных металлов алхимики перепробовали все виды воздействия одних веществ на другие и открыли немало полезного. Но до электролиза они не додумались, иначе могли бы получать золото, осаждая его на электроде.

В 1660 г. магдебургский бургомистр Отто фон Герике (1602—1686), человек пытливого ума и прирожденный изобретатель, вспомнив о свойствах янтаря, решил создать электрическую машину. Он отлил из серы шар и укрепил его на оси. Вращая шар и прижимая к нему ладони, можно было получать электричество. Из шара сыпались искры.

Но это была игрушка, не более. Когда же в 1745 г. появился первый конденсатор — лейденская банка, о перспективах практического использования электричества заговорили всерьез. Хотя, по правде говоря, перспективы эти были еще очень и очень туманными. Лейденская банка вошла в моду. В аристократических салонах, в кабинетах ученых, даже в театрах — всюду проводились опыты с лейденской банкой, из которой выскакивали искры. В основном это были физиологические опыты: демонстрировалось действие электрического тока на человека и на жи-

вотных. Электричеством пытались лечить, говорили, что оно хорошо помогает от головной боли, от невралгии.

Между тем электричеством начинала постепенно интересоваться химия. Одним из первых среди химиков, кто проявил к нему интерес, был, пожалуй, тот, кто и положил начало химии как науке, а именно знаменитый Роберт Бойль (1627—1691). Бойль ввел в химию экспериментальные методы и понятие химического элемента, создал индикаторы для определения кислоты и щелочи в растворах, сделал немало других важных открытий. Изучал он и электризацию тел, подолгу наблюдая за искрами, которые проскакивают между иголкой и натертым шерстью янтарем. Он писал, что они напоминают ему маленькие молнии. Но так и не придумал, что делать с ними. Семнадцатому веку не суждено было проникнуть в тайны электричества или хотя бы начать приобретать власть над ним. Все это досталось восемнадцатому веку, когда благодаря трудам Антуана Лавуазье (1743—1794) и его коллег в других странах была подвергнута новым серьезным преобразованиям химическая наука, а Бенджамин Франклин (1706—1790) потряс весь мир своими опытами с атмосферным электричеством.

Новый Прометей. Замыслы Ломоносова

«...В Филадельфии господин Франклин столь далеко отважился,— писали «Санкт-Петербургские ведомости»,— что возжелал из атмосферы вытягивать тот страшный огонь, который часто целые земли погубляет». Этот неутомимый политик, талантливый дипломат, энергичный борец за независимость посвятил науке всего семь лет. Но сколько он успел сделать за эти годы! Он увлекся опытами с электричеством в сорок лет и вскоре же проделал блестящий эксперимент, пропустив на землю разряд молнии по влажной веревке от воздушного змея. Этим он продемонстрировал электрическую природу молнии. Франклину мы обязаны понятиями батареи, конденсатора, проводника, заряда, разряда, он ввел их в науку. Он считал, что электричество состоит из мельчайших частиц, которые способны проникать внутрь металлов с такой же легкостью, с какой газ распространяется в атмосфере. В 1750 г. он изобрел громоотвод. Слава о нем распространилась по всему миру. «Он отнял молнию у богов

и власть у тиранов» — высечено на его памятнике. Лучшей эпитафии этому человеку — герою и ученому — не придумаешь.

Опыты Франклина ошеломили мир. Императрица Елизавета пожелала, чтобы российские академики Ломоносов и Рихман, тоже экспериментировавшие с атмосферным электричеством, показали ей и ее приближенным, как улавливается грозовая энергия. Летом 1753 г., когда над Петербургом собиралась гроза, в покоях императрицы собралось избранное общество. При сверкании молнии за окном из стеклянного шара с треском выскакивали искры. Елизавету даже слегка ударило током. Рихман успокоил ее, рассказав, как один ученый наэлектризовал свою даму сердца и, когда она его поцеловала, ощутил на губах сильный электрический разряд, после чего в науке возникло новое понятие «электрический поцелуй». Ее величество благосклонно внимала шутке, и никто не подозревал, что экспериментатор вскоре падет жертвой новой, необузданной еще силы.

Еще в 1745 г. Георг-Вильгельм Рихман (1711—1753) сделал свое первое крупное изобретение — создал «электрический указатель». Прибор состоял из поставленной вертикально металлической линейки, свободно висящей вдоль нее льняной нити и дуговой шкалы, разделенной на градусы. Величина заряда измерялась углом отклонения нити. Рихман хотел измерить этим прибором электрическую силу молнии. Вместе с Ломоносовым они сконструировали «громовую машину» — электроскоп, улавливающий электрический заряд из атмосферы.

Опыты Рихмана и Ломоносова в области атмосферного электричества привлекали всеобщее внимание. Сообщения о них регулярно печатались в «С.-Петербургских ведомостях». В начале сентября 1753 г. на публичном собрании Академии наук должен был состояться отчет об этих исследованиях. Времени оставалось мало, и ученые не пропускали ни одной грозы. 6 августа они приступили к опытам в доме Рихмана на углу Большого проспекта и 5-й линии Васильевского острова.

Тучи уже клубились над Невой, из провода посыпались первые искры. Жена и дочь позвали Ломоносова обедать. Он был голоден и решился ненадолго уйти. Рихман остался один. Вдруг из железного прута, выходящего из «громовой машины», отделился синеватый клуб огня. Неслышно проплыв по воздуху, он коснулся лба Рихмана,

и тот молча упал. На его лбу запечатлилось красно-вишневое пятно. Затем последовал пушечный раскат грома, все лейденские банки разлетелись вдребезги, присутствующий при этом художник, не успев, конечно, ничего зарисовать, был отброшен к порогу, одежда на нем горела.

Немного позднее появилась работа Ломоносова, посвященная памяти Рихмана, в которой образование атмосферного электричества объяснялось трением, возникающим при движении потоков воздуха.

Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765), гордость русской науки, интеллектуальный титан XVIII столетия, был выдающийся физик, химик, геолог, минералог, кристаллограф, историк, поэт, языковед, этнограф, художник, философ. Основатель Московского университета, он сам, по словам Пушкина, был «первым нашим университетом». Этот крупный, рано располневший, но быстрый и очень здоровый человек обладал сильным характером, нравом добрым, веселым, но крутым. Работал он невероятно много; примеров такой творческой активности, как у него, в мировой науке найдется немного.

В архитектуре есть понятие «парящая точка». Колонны Парфенона построены слегка наклонно, так что их оси сходятся над храмом в одной точке. Этот магический центр и называют парящей точкой. Плоскости пилястров стен Троице-Сергиевой лавры в Загорске тоже сходятся в этой небесной точке. Это делает сооружение устойчивым, величественным, устремленным ввысь. У каждого великого мастера и ученого есть своя небесная парящая точка. У Ломоносова такой точкой было единство явлений природы.

Для него была очевидной связь между тепловыми, электрическими, химическими и световыми явлениями. Все они сводились, по его мнению, к различным формам движения частиц вещества и эфира, к микромеханике. В его планах широко задуманных экспериментов мы угадываем стремление найти новые виды связи между различными явлениями, которые в его время и еще многие годы спустя объясняли присутствием «тонких материй», «флюидов» и так далее. Умер он рано, 55 лет, и не всем его планам суждено было осуществиться. Но и о многих трудах его человечество узнало не скоро.

В день его смерти фаворит Екатерины II граф Григорий Орлов опечатал кабинет покойного и через несколько дней забрал весь его архив во дворец. Прошло время, многие бумаги исчезли, но научные записи, не представлявшие

интереса для двора, сохранились. В 1934 г. советский химик и историк Борис Николаевич Меншуткин (1874—1938) опубликовал их. Оказалось, что Ломоносов пришел к твердому убеждению о взаимосвязи химических и электрических явлений. 5 апреля 1756 г. он начал работу под названием «Теория электричества, изложенная математически М. Ломоносовым». Среди записей, относящихся к этой работе, мы находим поистине пророческие слова: «Так как внутреннее строение тел выведывает главным образом химия, то без нее труден, даже невозможен доступ к их глубинам и тем самым к раскрытию истинной причины электричества». Ломоносов поставил перед собой задачу выяснить, как строение различных веществ и их химические свойства отражаются на их электрических свойствах. В черновом наброске программы физико-химических опытов предусматривались также измерения «воздействия электрической силы» на растворы.

Поистине это гениальный замысел, гениальная идея. Ведь в то время мало кто из ученых был так твердо уверен в существовании общности и взаимосвязи явлений природы. Большинство открываемых явлений рассматривалось каждое само по себе. Оттого-то развитие ломоносовской идеи шло не прямым и ровным путем. Уже в самом начале этой идее пришлось сделать крюк в несколько лет, в течение которых делались опыты по действию электрических искр на вещество. Но крюк этот был необходим: нужно было окончательно убедиться в существовании связи между электрическими и химическими явлениями.

В том самом 1756 г., когда Ломоносов высказал мысль о взаимосвязи электрических и химических явлений, двадцатипятилетний лорд Кавендиш в своей лаборатории обдумывал опыты по действию электрических искр на химические вещества, двадцатитрехлетний Джозеф Пристли готовился к опытам с электрической машиной, девятнадцатилетний Гальвани слушал лекции по анатомии в Болонском университете, а знаменитому Алессандро Вольте было всего одиннадцать лет: он учился в школе и только начинал интересоваться физикой.

Азотная кислота... из искры

В 1791 г. произошли три события, имеющие отношение к нашему повествованию: Луиджи Гальвани опубликовал свой знаменитый трактат о «животном элект-

ричестве», в семье лондонского кузнеца родился Майкл Фарадей и, наконец, резко изменилась жизнь бирмингемского пастора Джозефа Пристли. В течение трех дней Бирмингем находился в руках погромщиков, преследовавших всех, кто подозревался в республиканских взглядах и мог отмечать годовщину взятия Бастилии. Вечером 14 июля лаборатория Пристли была превращена в груду обломков, рукописи и книги сожжены. Пристли с семьей удалось спастись, он покинул родину и последние годы прожил в Америке.

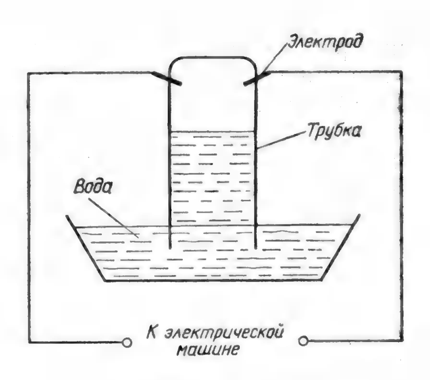


Схема опыта Пристли для получения азотной кислоты

Джозеф Пристли (1733—1804) открыл кислород, получил окись и закись азота, хлористый водород, аммиак, сернистый газ. Ему же принадлежит и честь открытия фотосинтеза. Изучая только что открытый углекислый газ, Пристли растворил его в воде и таким образом впервые в мире приготовил газированную воду, за что и был удостоен медали. Содовая вода стала первым товарным продуктом химии газов.

Еще в молодости он написал книгу «История электричества». Он говорил, что исследователь должен давать свободу воображению и стремиться к сочетанию далеких идей (мысль, изобличающая большого ученого: как известно, то же говорили Ломоносов и Лаплас). Следуя этому правилу, он первый использовал электрический ток в химии. Отделив в запаянной сверху трубке небольшое количество воздуха над водой, он пропустил через зазор между проволоками, впаянными в трубку, электрические искры. Через некоторое время объем воздуха уменьшился. Пристли установил, что вода стала кислой: в трубке образовалась азотная кислота.

Позднее, пользуясь более мощной электрической машиной, Пристли разложил аммиак на водород и азот.

Размышляя над будущим науки в эти дни, Пристли написал Франклину письмо — смесь оптимистических пророчеств и мрачноватой мизантропии. «Быстрый прогресс,

достигнутый в настоящее время подлинной наукой,— писал он,— вызывает у меня сожаление, что я родился слишком рано. Трудно вообразить, насколько возвысится через тысячи лет власть человека над природой. Сельское хозяйство может стать менее трудоемким и удвоить свою продукцию; все болезни удастся надежно предотвратить или лечить, не исключая саму старость, и наша жизнь будет продлена в удовольствиях за пределы допотопных мерок. О, если бы и наука морали могла достичь такого же улучшения, чтобы люди перестали быть волками по отношению друг к другу и чтобы человек наконец научился тому, что сейчас безосновательно называется гуманизмом!»

Наличие электростатического источника тока и лейденской банки давало исследователям возможность проводить самые разнообразные эксперименты с различными веществами. При этом экспериментаторы почти всегда обнаруживали изменение вещества. Итальянский ученый Джованни Беккария (1716—1781), например, в книге об электричестве описывает свои опыты по воздействию электрических искр на свинцовые белила и окись олова. Из белил и окиси он получил свинец и олово. Пропускал Беккария электрические искры и через воду и заметил, что при этом выделялся какой-то газ. Выделялся газ и в опытах голландских физиков Иогана Деймана (1743—1808) и Паетса Ван Троствейка (1752—1837). Но что это был за газ (или газы), исследователи не знали.

В апреле 1781 г. Пристли вместе со своим сотрудником Джоном Уолтайром сделал попытку воспламенить смесь воздуха с водородом электрической искрой. После взрыва на толстых стенках сосуда они обнаружили как бы капельки росы. Тем же способом француз Пьер Макер (1718—1784) поджигал водород, после горения образовались капли. Разгадку таинственных капель и газов принесли опыты Кавендиша. Он обрабатывал электрической искрой смесь кислорода и водорода. Сосуды взрывались один за другим, но исследователь был терпелив и смел. Опыты длились 53 дня. Анализы показали: получавшаяся в результате опыта жидкость была просто-напросто вода. Тогда же и выяснилось, что знает сегодня каждый школьник: на образование воды требуется около 11 весовых процентов водорода и около 89 кислорода. Водород и кислород и были теми газами, которые выделялись в опытах Беккарии и его голландских коллег.

Это было ошеломляющее открытие: вода — и вдруг

продукт соединения двух газов! Потрясенные французские академики целую неделю сжигали водород в кислороде и сожгли 615 литров, но ничего не получили иного, кроме воды.

Генри Кавендиш (1731—1810) был и человек и ученый удивительный. Бо́льшую часть жизни он провел в одиночестве, полностью отдаваясь научной работе. Был он очень богат, но жил весьма скромно. «Самый богатый среди ученых и самый ученый среди богатых»,— как сказал о нем французский физик Био. Работал он целые дни, не зная праздников и развлечений, никого не принимал, жил по строгим правилам. Исследования он проводил в собственной лаборатории и публиковал только те свои работы, в достоверности которых был полностью уверен. Многие его работы оставались неизвестными. Спустя пятьдесят лет после его смерти Кавендишскую лабораторию в Кембридже пригласили возглавить Максвелла. С трудом Максвелл разобрался в огромном архиве Кавендиша и в 1879 г. издал его труды. С изумлением увидели физики, что Кавендиш во многих случаях опередил современную ему науку. Например, задолго до Кулона, в 1771 г., доказал «закон Кулона» о квадрате расстояния при электрическом взаимодействии, ввел понятие электроемкости, определил диэлектрическую проницаемость многих веществ.

Кавендиш прекрасно понимал, что электрический разряд может служить мощным средством воздействия на химические вещества. В 1784 г. он установил, что, если пропускать электрические искры через смесь азота и кислорода, получается окись азота; взаимодействуя с водой, она образует азотную кислоту. Через некоторое время он доказал, что, пропуская искры через влажный воздух, можно связать в азотную кислоту азот воздуха. При этом Кавендиш установил, что одна сто двадцатая часть атмосферного азота в реакцию не вступает; так был открыт инертный газ аргон, выделенный спустя сто лет Рэлеем и Рамзаем из атмосферного азота.

По существу, Кавендиш и Пристли разработали способ получения азотной кислоты из воздуха. Лет через сто, в в связи с возросшей потребностью в азотных удобрениях, проблема фиксации атмосферного азота стала важнейшей задачей химии. Дело, впрочем, было не только в возрастании потребности: к концу XIX в. залежи чилийской селитры стали истощаться, и перед Европой возникла перспектива

азотного голода. Будущее рисовалось в самых мрачных красках. Фиксация атмосферного азота казалась единственным выходом из положения.

В 1905 г. в Дрездене состоялись торжества по случаю освоения синтеза азотной кислоты по методу Биркеланда. Кристиан Биркеланд (1867—1917), норвежский физик, прославившийся главным образом своими исследованиями полярных сияний, изобрел печь для получения азотной кислоты путем прокачивания азота через вольтову дугу. Потом на смену этому способу пришел более экономичный — синтез аммиака по методу Фрица Габера (1868—1934). Сейчас в мире производится более 60 миллионов тонн азотных удобрений в год. И к этому грандиозному производству привели опыты с электричеством, которое, как выяснилось, действует на химические соединения самым иногда неожиданным образом.

Два открытия Гальвани

Открытие, сделанное двести лет назад анатомом из Болоньи Луиджи Гальвани (1737—1798), ярким светом озарило идею связи электрических и химических явлений. И хотя, как это часто случается в истории науки, сам Гальвани истолковывал свое открытие неправильно, заслуга его перед наукой огромна. Вокруг его открытия поднялась такая буря страстей и споров, что современники сравнивали ее в шутку с политической бурей, вызванной французской революцией. Споры эти побудили ученых всего мира рассмотреть то, что увидел Гальвани, внимательно, а это в конце концов привело к созданию химического источника тока, а также способствовало развитию физиологии.

Вот как сам Гальвани описывает историю своего открытия: «Я препарировал лягушку и положил ее на стол, на котором стояла электрическая машина. Как только один из моих помощников коснулся, совершенно случайно, кончиком скальпеля бедренных нервов лягушки, мышцы ее стали сокращаться. Другой помощник уверял, что это произошло тогда, когда из кондуктора электрической машины была извлечена искра. У меня явилось страстное желание проверить это явление и выяснить, что за ним скрывается». Оказалось, что судорожное сокращение мускулов происходит при совпадении двух условий: когда металлический предмет прикасается к нер-

ву и когда по соседству проскакивает электрическая искра.

Едва ли не самое интересное в этой истории то, что у Гальвани не должно было быть оснований приходить в столь большое волнение. Если бы он обладал всеми научными познаниями своего времени, он бы мог без особого труда создать даже целую теорию наблюдаемого им явления. Лет за тридцать до него сокращение лягушачьей лапки вблизи электрической машины наблюдал и описал Марко Кальдани, не придавший, впрочем, этому никакого значения. А в 1678 г. физиолог Шваммердам показывал герцогу Тосканскому, как содрогаются лапки лягушки, подвешенной на серебряной нити. К счастью, Гальвани ничего этого не знал, то, что он увидел, его взволновало, и он решил доискаться до причин удивительного явления.

Сначала он убедился, что лапки сокращаются, когда из электрической машины или из лейденской банки извлекается искра. Потом он заметил, что «сильнейшие и многократные сокращения» вызываются и вспышкой молнии, если препарированную лягушку повесить на проводник, соединенный с громоотводом. Итак, первое открытие Гальвани было такое: если в момент прикосновения к нерву металлического тела вблизи происходит электрический разряд, мышцы сокращаются. Открытие было сделано в 1780 г.

Прошло шесть лет, Гальвани решил узнать, как действует на мышцу атмосферное электричество, когда нет грозы. Он воткнул в спинной мозг препарированной лягушки медный крючок и повесил ее на железную решетку своего балкона. Ничего не произошло. Устав от ожидания, Гальвани стал надавливать на крючок, прижимая лягушку к решетке. К немалому удивлению, ибо дело было при ясном небе, он заметил, что «лягушка впадала в обычные сокращения». Тогда он решил, что атмосферное электричество накопилось в лягушке, а потом вышло из нее при соприкосновении с металлом.

Гальвани перенес лягушку в комнату, положил ее на железную пластинку и стал прижимать к ней вставленный в спинной мозг медный крючок. То, что он увидел, поразило его: происходили энергичные мышечные сокращения. Он стал экспериментировать с разными металлами и заметил, что в разных случаях сокращения были различной интенсивности. Все это должно было направить мысль Гальвани

на размышления о роли двух разнородных металлов в наблюдаемом эффекте, и тогда бы эффект получил правильное истолкование. Десятки раз ведь он убеждался, что мышца сокращается, когда два разнородных металла вступают в соприкосновение с ней и одновременно друг с другом. Именно в этом и была суть его второго открытия. Гальвани же пришел к заключению, что источником электричества является сама лягушка, и решил, что открыл новый вид электричества, назвав его «животным». Как-то он сказал, что «легко ошибиться в исследовании, если считать виденным и найденным то, что мы желали увидеть и найти». Судьбе было угодно, чтобы он сам и совершил эту ошибку.

В 1791 г. он опубликовал результаты своих многолетних опытов. Издание «Трактата о силах электричества при мышечном движении» вызвало мощную волну исследований. Многие повторяли опыты Гальвани. Казалось, что найдена тайна жизни. Всякий, кому удавалось найти лягушку и обзавестись двумя кусками разнородных металлов, пытался воспроизвести чудесное оживление отрезанных конечностей. Но что же это такое? Спорил весь ученый мир Европы. И надо сказать, что с теорией «животного» электричества соглашались немногие. На Гальвани со всех сторон обрушивалась критика. Частная жизнь его тоже не была усыпана розами, его постигли несчастья. После болезни умерла горячо любимая жена. Созданную Бонапартом республику Гальвани не признал и отказался ей присягнуть, за что его отстранили от заведования кафедрой в Болонском университете. Одинокий, несчастный, почти нищий, он умер через семь лет после опубликования своего трактата. Было ему немногим более шестидесяти.

В 1791 г., когда был опубликован труд Гальвани, сорокашестилетний профессор университета в Павии Алессандро Вольта, только что принятый в члены Лондонского Королевского общества, приступил к опытам с изобретенным им электроскопом, а тридцатилетний Василий Петров начал преподавать физику в Измайловском кадетском училище в Петербурге. Гэмфри Дэви исполнилось 13 лет, Берцелиусу — 12, а Майкл Фарадей только появился на свет. Все еще было впереди.

Вольтов столб

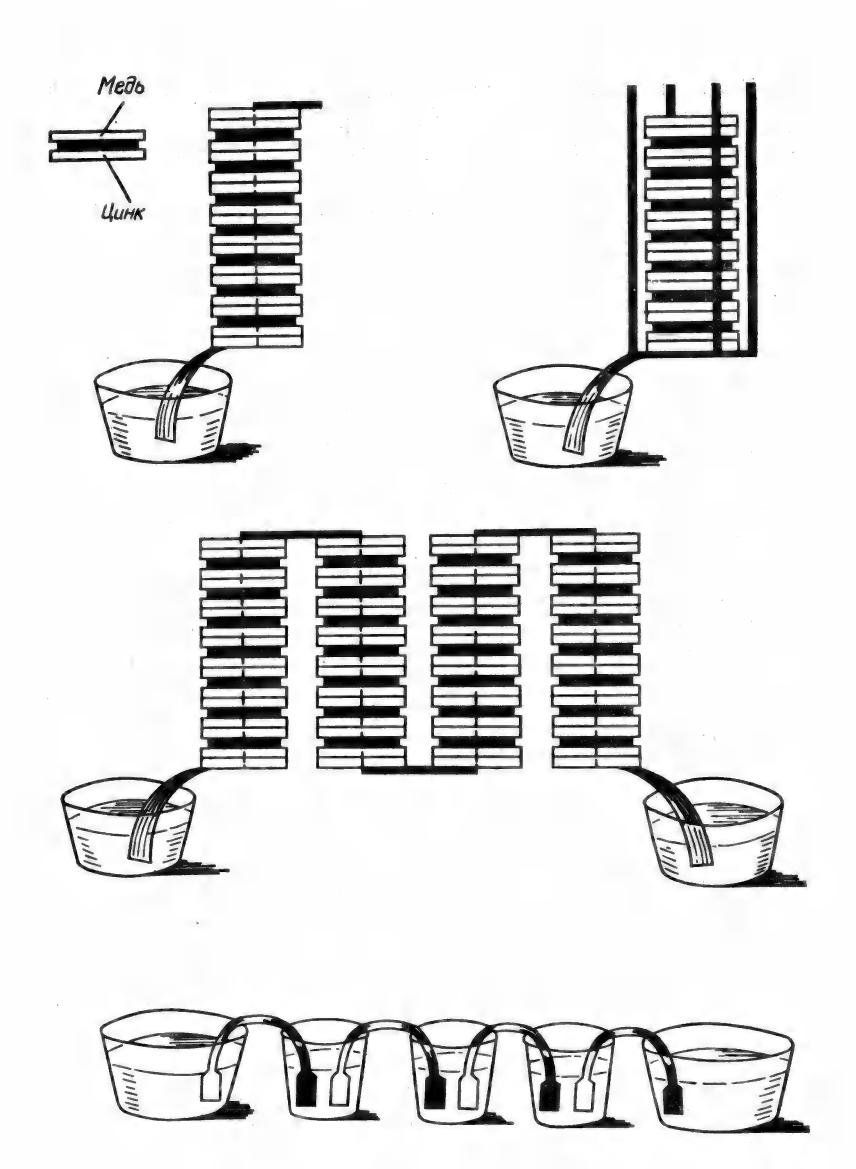
Простой и гениальный вывод из опытов Гальвани суждено было сделать его соотечественнику Алессандро Вольте (1745—1827). Рассказывают, что все многочисленные братья и сестры Алессандро росли здоровыми и нормальными. Один Алессандро был хил, плохо развивался, заговорил только в четыре года, первое слово его было «нет». После этого развитие мальчика пошло гигантскими шагами.

Прочитав в марте 1792 г. трактат Гальвани, Вольта чрезвычайно заинтересовался «животным» электричеством и начал ставить опыты сам. И только спустя восемь лет чудо «оживления» получило верное истолкование.

Вскоре же после начала опытов Вольта замечает, что «лягушка представляет собой электрометр, весьма чувствительный», то есть играет роль измерительного прибора. Он заменяет лягушку собственным языком и ощущает, как он пишет, «вкус электричества». На середину языка он кладет золотую монету или серебряную ложку, а к кончику языка прикладывает чистую оловянную пластинку и приводит ее в соприкосновение с монетой или ложкой. При этом он ощущает «такой же кисловатый вкус, что и при приближении языка к кончику искусственно наэлектризованного проводника...»

Через три месяца после того как Вольта начал повторять опыты Гальвани, у него уже не осталось никаких сомнений относительно наличия тока: лягушка или язык регистрирует электрический ток. Откуда он появляется? Металлы, пишет Вольта, «не только прекрасные проводники, но и двигатели электричества».

После статьи в «Физико-медицинском журнале» в 1794 г., где он утверждал, что надо говорить не о «животном» электричестве, а об электричестве «металлическом», оставалось ждать только одного: появления технического устройства из металлов, генерирующего электрический ток. Но идеи такого устройства у Вольты в то время не было. Прошло пять лет, заполненных опытами, дискуссиями, размышлениями, сомнениями. Но вот в самом конце 1799 г. Вольта создает источник электрического тока из двух разнородных металлов, разделенных «влажным телом». Это был вольтов столб — одно из выдающихся в истории естествознания изобретений, возвестившее наступление эры электричества.



Различные виды вольтова столба

Вольтов столб складывался из элементов, а каждый элемент состоял из медного (или серебряного) и цинкового (или оловянного) дисков, проложенных кружком из пористого материала, пропитанного солевым раствором. Чтобы раствор не вытекал, пористые кружки делались по размеру несколько меньше, чем металлические. Несколько элементов ставились друг на друга — получался столб. При прикосновении к самому нижнему и самому верхнему диску ощущался электрический удар.

Мощность столба зависела от количества элементов. Но при большом количестве дисков столб делался неустойчивым, и Вольта придумал для него специальную ограду из четырех прутьев, не проводящих ток, или делил столб на несколько частей. Самым лучшим оказался столб, который Вольта назвал «прибором из цепи чашек». Несколько десятков чашек, наполненных соленой водой, соединялись металлическими дугами, которые делались из двух металлов — меди и цинка. Оба металла были спаяны выше места их погружения в жидкость. Один конец дуги помещался в одну чашку, другой — в другую, так что в средних чашках оказывались два разнородных металла.

Какие бы формы Вольта ни придавал своему столбу, он убеждался, что два разнородных металла, разделенные «влажным телом», представляют собой новый источник электричества, о котором прежде никто не знал. От машины Герике он отличался тем, что не требовалось затрачивать никакой механической энергии, чтобы источник тока начал действовать: электрические заряды возбуждались не трением, а «вследствие прикосновения разнородных металлов через влажный проводник».

Вот что писал о своем открытии Вольта президенту Лондонского Королевского общества Джозефу Бэнксу:

«После долгого молчания, в котором я не пытаюсь оправдываться, имею удовольствие сообщить Вам, синьор, а через Ваше посредство и Королевскому обществу о некоторых поразительных результатах, полученных мною... Главный... это создание прибора, который по своим действиям, то есть по сотрясению, испытываемому рукой и т. п., сходен с лейденской банкой или со слабо заряженной электрической машиной, но который, однако, действует непрерывно, одним словом, дает непрерывный поток электрического флюида».

Письмо Вольты было напечатано в «Философских

трудах» Королевского общества, и мир узнал о появлении химического источника тока. Ученые были поражены удивительной простотой устройства столба и его необычайными возможностями. В честь Вольты единицу измерения электрического потенциала назвали вольт. Слава его была ослепительной, и он не в пример своему предшественнику Гальвани был счастливейшим из ученых.

Вольта думал, что его открытию суждено будет найти применение в медицине. Ни он, ни его современники не предполагали, какой переворот во всем мире совершит электричество. Французский физик Араго, младший современник Вольты, был прав, говоря, что «этот столб представляет собой прибор, чудеснее которого никогда не изобретал человек, не исключая телескопа и паровой машины».

ГЛАВА 2. ПРОБЛЕСКИ ИСТИНЫ

Зачатки электрохимии

Вольта считал, что причина гальванического тока в соприкосновении металлов. Правда, при работе с элементами он замечал окисление металлических пластинок, например цинка. Но он считал, что это побочное явление и его можно устранить удачным расположением электродов. «Удачного» расположения ему найти так и не удалось: если не было окисления, не было и тока, а наличие тока в столбе сопровождалось химическими изменениями на электродах.

Еще раньше Вольта нашел, что действие различных веществ в столбе далеко не одинаково. По силе действия их можно расположить в ряд, где бóльший эффект будет соответствовать металлам, наиболее удаленным в ряду друг от друга. Первый «ряд напряжений» выглядел у него так: цинк, олово, свинец, железо, латунь, бронза, медь, платина, золото, серебро, ртуть, графит, древесный уголь. Действительно, все так и получалось, но только если любая пара металлов была разделена влажным проводником. Не обращая внимания на видимые химические изменения на поверхности металлов в столбе, Вольта считал, что при чисто металлическом, «сухом» соприкосновении возбужденные напряжения взаимно уничтожаются.

Быстрое окисление металлов в вольтовом столбе наблюдали и пытались объяснить многие ученые. Окисление цинковых пластинок заметил, например, в 1800 г. Луиджи Бруньятелли из университета в Павии, первый из ученых, кому Вольта показал свой новый прибор. Немного позже об окислении металлов при «мокром» контакте писал другой ученый, Джованни Фабброни. Не лежат ли в основе действия вольтова столба химические процессы? Эта мысль не могла, конечно, не прийти в голову ученым. Но дальше этого предположения дело не шло.

Между тем «ряд напряжений» металлов, установленный Вольтой, был тождествен ряду металлов, расположенных по их сродству к кислороду. Этот ряд еще в 1792 г. составил совсем юный исследователь из Мюнхена Иоганн Риттер (1776—1810). Он установил, что ртуть вытесняется из растворов серебром, серебро — медью, медь — железом, железо — свинцом, свинец — цинком. Научные работы Риттера отвечали на самые сложные вопросы. В одном его опыте было просто доказано существование связи между химическими и электрическими явлениями. В слегка подсоленную воду он опустил цинковую и висмутовую палочки. Никаких заметных изменений с металлами не произошло. Тогда Риттер соединил эти металлы проволочкой. Через некоторое время цинк стал сильно окисляться, и водная окись цинка протянулась к висмуту в виде белого осадка. Риттер писал: «...когда электрическая цепь была разорвана, не было и химических действий».

В 1801 г. Риттер, а немного позже француз Никола Готро (1753—1803) и англичанин Уильям Волластон (1766—1828) предложили химическую теорию электричества. Согласно этой теории источником электродвижущей силы в элементе служит химическое взаимодействие металлов с жидкостью, в которую они погружены. Спор о природе электродвижущей силы вольтова столба между сторонниками химической и контактной теории продолжался до конца XIX в.

Считается, что эксперименты Риттера положили начало научной электрохимии. До этого говорили об «электричестве от соприкосновения» без всякой связи с химическими явлениями. Исходя из наличия такой связи, Риттер открыл «вторичную» электродвижущую силу на электродах, опущенных в воду и подключенных к вольтову столбу. Он заметил, что если в течение некоторого времени пропускать ток через проводники, погруженные в заполненную водой трубку, а затем отключить их от полюсов столба и подсоединить к регистрирующему прибору, то обнаружится электрический ток, протекающий в обратном направлении. Такие «вторичные столбы» не представляли практического интереса до тех пор, пока в 1859 г. Гастон Планте не изобрел хорошо известный многим свинцовый аккумулятор, основанный на этом принципе.

За свою короткую, полную лишений жизнь Риттер провел много исследований и в других областях науки. Независимо от Волластона он открыл ультрафиолетовые

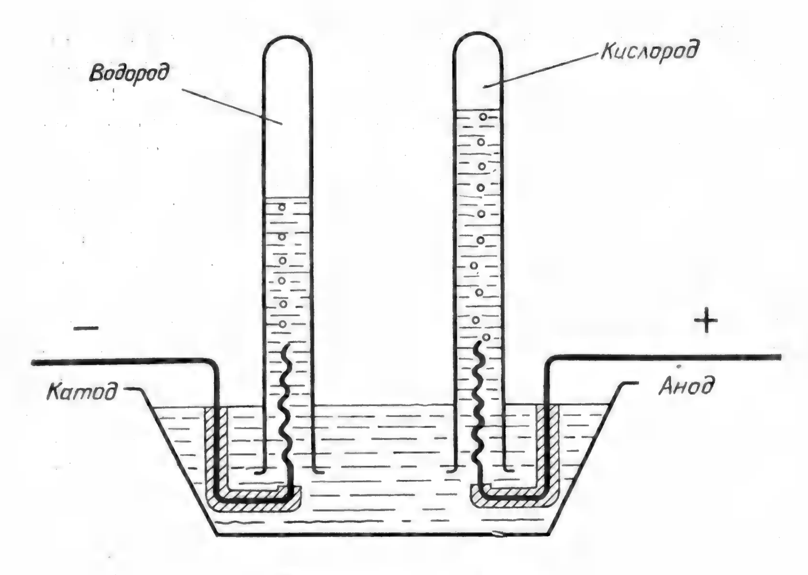


Схема электролиза воды.

лучи и до Зеебека — термоэлектричество. Изучал он электрические потенциалы, электрическую проводимость и выдвинул гипотезу о дискретной (прерывистой) структуре электричества.

Риттер был необычайно талантлив и проницателен. К сожалению, работы его отличает путаный и торопливый стиль, и они изобилуют фантастическими гипотезами. Но если читаешь их внимательно и терпеливо, убеждаешься, что этот молодой пылкий исследователь превосходил многих своих современников в способности подвергать сложное явление самому глубокому и систематическому анализу.

Парадокс Никольсона

Весть об изобретении гальванического источника тока стремительно облетела Европу. Столб Вольты стал одним из основных инструментов в лабораториях ученых. При работе с ним обнаруживались поразительные явления. И первым среди них был электролиз воды, открытый английским химиком, инженером и издателем научного журнала Уильямом Никольсоном (1753—1815).

Вместе со своими друзьями, Э. Карлейлем и У. Круик-

шенком, Никольсон соорудил вольтов столб и стал экспериментировать. Столб у них состоял из 17 серебряных монет (полукрон) и 17 цинковых пластинок. Между монетами и пластинками помещались пропитанные соленой водой картонные кружки. К концам столба экспериментаторы подсоединили платиновые проволочки и опустили их в воду. На проволочках стал выделяться газ, который решено было собрать. Проволочки были опущены в две закрытые с одной стороны трубки, наполненные водой и опрокинутые над сосудом, который был тоже наполнен водой.

Оказалось, что у положительного конца цепи выделяется кислород, а у отрицательного — водород. «Вызывало удивление,— писал Никольсон,— что водород выделялся на одном конце, тогда как кислород — на другом, отстоящем от первого почти на два дюйма». Теперь-то никто этому не удивляется и все понимают, что Никольсону просто удалось разложить воду на ее составляющие. Но в своем изумлении Никольсон был не одинок, его чувства разделяли все, кто воспроизводил этот опыт. Выделение составных частей воды на разных полюсах при электролизе было даже названо парадоксом Никольсона. Удивляться, впрочем, было чему: если электричество разлагает воду на ее составные части, то почему продукты реакции выделяются на электродах, подключенных к разным полюсам вольтова столба, а не на одном? Ответа на этот вопрос английские ученые не находили.

Золото Наполеона

О знаменитых людях часто рассказывают, что уже в детстве с ними происходили такие вещи, которые иначе как знаками судьбы не назовешь. Говорили, например, будто маленький Карл Линней переставал плакать, как только ему давали в руки цветок. Такое же «предзнаменование» было в семье, где родился Теодор Гротгус (1785—1822). Друг семьи преподнес новорожденному оригинальный подарок — студенческий билет Лейпцигского университета. Шутка оказалась пророческой: уроженец Лифляндии, Гротгус учился именно в этом университете. Он стал ученым и сделал блестящий вклад в решение вопроса о механизме химического разложения при прохождении электрического тока. К несчастью, его с юношеских лет мучила жестокая болезнь, и, не выдержав мучений, он покончил с собой, едва дожив до 37 лет. Зна-

менитый физикохимик В. Оствальд сказал, что из Гротгуса «вышел бы ученый первого ранга, который оставил бы науке не одну гениально придуманную теорию, но целый ряд превосходно сделанных работ».

В 1805 г. в Неаполе была опубликована статья Гротгуса «Заметка о разложении воды и растворенных в ней тел при помощи гальванического электричества». Она принесла двадцатилетнему ученому большую известность; он был избран членом-корреспондентом Туринской академии и почетным членом Гальванического общества в Париже. Взгляды Гротгуса сделались вскоре общепризнанными и оказали серьезное влияние на развитие теоретических представлений об электролизе и учение о растворах.

«Наблюдения над вольтовым столбом, имеющим положительный и отрицательный полюсы,— писал Гротгус,— вызвали у меня мысль, что подобная же полярность могла бы образовываться между частицами воды, если на них действует такой же электрический агент. Для меня это было лучом счета».

Гротгус предположил, что полярна сама молекула воды, что она состоит из кислорода, заряженного отрицательно, и из водорода, заряженного положительно. «Тогда отрицательный полюс батареи притянет водород, отталкивая кислород, а положительный полюс притянет кислород, отталкивая водород».

Полярное строение воды — вот согласно Гротгусу ключ к разгадке электролиза. Механизм электропроводности — это цепь последовательных разложений и воссоединений молекул воды и выделение крайних звеньев этой цепи в виде свободных химических элементов у электродов. Если это так, то механизм разложения воды становится ясен, а парадокс Никольсона перестает быть парадоксом. Продукты электролиза не могут собираться на одном полюсе — только на разных полюсах.

Гротгус был исследователь с чрезвычайно богатой научной фантазией. Из Лейпцига он вернулся на родину и поселился в местечке Гедучей, недалеко от Елгавы. Он много экспериментировал и написал ряд интересных статей. В одной работе он развивает ряд важных идей о состоянии молекул растворенного вещества и воды в растворе: «Уже в самой жидкости, благодаря находящимся в ней элементарным частицам, должен постоянно действовать гальванизм. Он не вызывает никакого химического

явления лишь потому, что все действующие электрические силы находятся в равновесии. Как только равновесие нарушается, наступает химический эффект».

Гротгус вообще полагал, что когда соприкасаются два вещества, которые могут в определенных условиях химически действовать друг на друга, то «всегда имеет место полярное расположение легкоподвижных элементарных частей вещества, между которыми и происходит электрическое воздействие». Это указание Гротгуса на связь химических и электрических сил в дальнейшем всегда учитывалось при разработке теории реакций подобного рода. Идеи Гротгуса о том, что расщепление молекул на элементарные составные частицы происходит еще до действия электрического тока и что эти частицы полярно соединяются и отталкиваются по всем направлениям, через много лет были развиты в теории электролитической диссоциации, созданной Сванте Аррениусом и его единомышленниками.

Гротгус предположил, что окислительно-восстановительные реакции связаны с передачей электрических зарядов от одних частиц к другим. Это также близко к современным взглядам на механизм таких реакций. После того как Эрстед открыл электромагнетизм, Гротгус в 1820 г. установил, что магнитная стрелка отклоняется не только при протекании тока через металлический проводник, но и при его протекании через проводник второго рода, а именно через льняную нить, смоченную солевым раствором. Так было установлено сходство электричества, проходящего через металл и растворы.

«Гениально придуманная теория», как выразился Оствальд, первая теория электролиза, настолько просто и наглядно объясняла механизм электропроводности и разложения воды, что, как уже было сказано, быстро получила общее признание и широкое распространение. Уже при жизни Гротгуса ее излагали в учебниках по химии и физике как нечто само собой разумеющееся. Более того, имя ее автора чаще всего даже не упоминалось. Даже Гэмфри Дэви, принявший теорию электролиза Гротгуса безоговорочно, в своих работах его имени не упоминает. И это, конечно, не проявление злонамеренной забывчивости, а результат простоты и естественности теории. Она воспринималась так же, как таблица умножения, которой мы пользуемся, ни разу не задумавшись над именем ее изобретателя. А ведь он был, не мог не быть!

Имя Гротгуса, однако, не было предано забвению. О нем знают все историки науки и все специалисты по физической химии. Им гордятся его соотечественники. Дом, где он жил, не сохранился. Но по соседству, в городе Бауске, в краеведческом музее есть мемориальный уголок Теодора Гротгуса. На портрете совсем молодой человек в камзоле с высоким воротником сосредоточенно смотрит вдаль. В округе еще бытует предание о юноше, который пытался «по вкусу воды» найти золото, утопленное отступающими из России наполеоновскими войсками. Но у него ничего не получилось, в него же самого «поселился черт и задушил его». Так окрестные жители объясняли непонятные для них занятия одинокого человека, изучавшего местные минеральные источники, его домашние опыты, его таинственную болезнь и трагическую смерть.

Дуга Петрова

В России о столбе Вольты узнали в год его открытия. 20 октября 1800 г. русский посланник в Гааге Д. А. Голицын, в молодости друг Вольтера и Дидро, в письме, адресованном Петербургской Академии наук, писал: «Гальванисты открыли весьма любопытное электрическое явление. Цинковые и серебряные пластинки, положенные попеременно друг на друга и отделенные друг от друга слегка смоченной фланелью, производят толчок и даже электрические искры».

Химический источник тока привлек внимание русских ученых. Осенью 1801 г. на заседании Академии наук демонстрировалась большая вольтова батарея. О своих опытах с вольтовым столбом, «состоящим из 150 серебряных пластинок, такого же количества цинковых и кусков шерсти, смоченной в растворе соли», сообщал почетный член Петербургской Академии наук и иностранный член Лондонского Королевского общества, вице-президент Горной коллегии Аполлос Аполлосович Мусин-Пушкин (1760—1805), разносторонний ученый, известный своими работами по химии и минералогии. Были показаны и некоторые физиологические действия нового источника тока. Сообщение об этом мы находим в «С.-Петербургских ведомостях» от 1 октября 1801 г.

А в седьмом выпуске «Северного вестника» за 1804 г. в заметке «Краткое обозрение С.-Петербургской Медико-хирургической академии» сообщалось: «Медицинская кол-

легия... в 1802 году по представлению профессора Петрова определила достаточную сумму для приготовления огромной гальванической батареи. Посредством таковой батареи сей неутомимый отечественный наш физик делал в присутствии Медицинской коллегии и многих знаменитых особ первые публичные опыты сего года мая 17 дня».

Профессор Петербургской медико-хирургической академии Василий Владимирович Петров (1761—1834) не стал повторять опыты своих иностранных коллег с вольтовой батареей. Он решил изучить явления, которые будет вызывать очень большой и мощный столб. Именно на этом пути ему было суждено сделать открытие огромной важности.

Результаты исследований с вольтовым столбом Петров изложил в известной книге «Известия о гальвани-вольтовских опытах», вышедшей в Петербурге в ноябре 1803 г. Эта книга, так же как и другие работы В. В. Петрова, написана прекрасным языком. «Поелику же,— писал он в введении,— сколько мне известно, доселе никто еще на российском языке не издавал в свет и краткого сочинения о явлениях, происходящих от гальвани-вольтовской жидкости, то я долгом моим поставил описать по-российски деланные самим мной важнейшие и любопытнейшие опыты посредством гальвани-вольтовской батареи».

Петров внес существенные усовершенствования в конструкцию вольтова столба. Новый столб состоял из 4200 медных и цинковых кружков диаметром 3,5 сантиметра. Если бы их можно было положить друг на друга, то высота батареи превысила бы 12 метров. Петров нашел, что даже при двухстах пластинках в таком столбе электролит (он применял нашатырь, которым пропитывал бумажные прокладки) выжимался из бумажных дисков, расположенных в его нижней части, и действие батареи ослабевало. Поэтому он расположил свою батарею горизонтально в специальном ящике из красного дерева. Кружки были поставлены на ребро и уложены в четыре соединенных последовательно ряда. Внутренняя поверхность ящика была покрыта изоляцией — сургучным лаком. Все это делало столб достаточно мощным, долговечным и удобным для пользования. После Петрова многие ученые стали строить горизонтальные вольтовы батареи.

По современным оценкам батарея Петрова давала напряжение около 1500 вольт — раз в сто, видимо, больше, чем получилось у Никольсона и его коллег.

Мощный источник тока позволил Петрову провести разнообразные исследования и сделать несколько открытий и наблюдений. Он установил, что различные вещества по-разному ведут себя при электролизе, что для разложения воды, например, достаточно батареи из двух пар пластинок, а для разложения водных растворов масла и спирта требовалась вся его огромная батарея из 4200 пар. Оказалось, что на электролиз и на работу батареи существенное влияние оказывает температура. Он писал, что отдавшая на холоде весь свой запас электроэнергии батарея «оживает», если внести ее в теплое помещение; «...вовсе прекратившееся или, по крайней мере, весьма ослабевшее ее действие опять становилось постепенно чувствительнее...»

Изучая разложение жидкостей электрическим током, Петров один из первых обнаружил, что материал электродов разлагается так же, как и жидкость (он считал, что металлические электроды, к которым подключен «плюс» батареи, окисляются), и оказывает влияние на течение и результаты такой реакции. Изучая влияние материала электрода на реакцию, он отметил, что изменение окраски жидкости у электрода зависит от природы металла, из которого изготовлен электрод. Одним из первых он научился выделять с помощью электрического тока металлы из растворов их солей.

Экспериментировал Петров с упоением и был на редкость изобретателен при разработке методики исследования. Не забудем, что в те времена приборов было мало, ни амперметров, ни вольтметров не существовало. Качество работы батареи Петров определял по своеобразному ощущению, которое вызывал электрический ток в его пальцах, когда он касался ими столба. Чтобы сделать пальцы более чувствительными, он срезал с их кончиков верхний слой кожи; тогда ему удавалось обнаружить даже очень слабый ток.

Петров разработал способ изоляции провода сургучом, а также способ изготовления многожильного гибкого провода с изоляционным покрытием. Несколько тонких струн Петров обвивал медной проволокой или шелковой ниткой, а затем покрывал тонким слоем воска.

Намного раньше других Петров применил параллельное соединение проводников, при котором электрический ток, «входя одновременно во все из них и покидая их через соединенные вместе концы», производил более сильное действие.

В «Известиях о гальвани-вольтовских опытах» была впервые в мире описана электрическая дуга, возникающая при сближении двух угольков, соединенных с источником тока: «Если на стеклянную плитку будут положены два древесных угля и если потом металлическими изолированными направителями, сообщенными с полюсами огромной батареи, приближать оные один к другому на расстояние от одной до трех линий (линия — старая русская мера длины, равная приблизительно 2,5 мм.— *Г. В.*), то является между ними весьма яркий белого цвета свет или пламя, от которого оные угли скорее или медленнее загораются, и от которого темный покой довольно ясно освещен быть может».

Восемь лет спустя такое же свечение открыл Дэви, назвав электрическую дугу вольтовой дугой.

Практическое использование дуга Петрова нашла прежде всего в осветительной технике. В 1875 г. талантливый изобретатель Павел Николаевич Яблочков (1847—1894), расположив угли параллельно и разделив промежуток между ними изолирующим веществом, способным испаряться по мере их горения, создал «электрическую свечу». «Русский свет», как называли изобретение Яблочкова за границей, впервые осветил парижскую площадь Опера, роскошные парижские магазины, туманные набережные Темзы, шумный порт в Гавре. Впоследствии свечи Яблочкова горели на Литейном мосту и на Екатерининской площади в Петербурге, на Балтийском, Путиловском, Обуховском и других заводах.

По инициативе В. Н. Чиколева, создателя Московского политехнического музея, дуга Петрова была приспособлена для прожекторов во время русско-турецкой войны. Большего дуговые лампы не достигли. На смену им пришли простые и дешевые лампы накаливания. Зато электрическая дуга нашла самое широкое применение в электросварке и электрометаллургии.

ГЛАВА 3. АТОМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Великий изобретатель Дэви

20 ноября 1806 г. перед Лондонским Королевским обществом с лекцией «О некоторых химических действиях электричества» выступил Гэмфри Дэви (1778—1829). «Среди тел, дающих химические соединения, имеются противоположно заряженные,— говорил он.— Примером таких противоположностей являются кислые и щелочные вещества, сера и металлы... Предполагая полную свободу движения их частиц, мы должны считать, что эти тела будут притягиваться друг другом под действием электрической силы». На вопрос, каким образом протекает образование химического соединения, Дэви отвечал: «Предположим, что имеются два тела, частицы которых находятся в различных электрических состояниях, достаточно напряженных, чтобы сообщить им притягательную силу, превосходящую силы сцепления. Тогда должно образоваться соединение. Таков должен быть простейший механизм химического соединения».

Когда говорят о Дэви, вспоминают крылатую фразу той эпохи: «Два великих события потрясли Англию в 1815 году: победа Веллингтона над Наполеоном и победа Дэви над рудничным газом». Ни один ученый не открыл столько элементов, сколько открыл Дэви... Это он изобрел самое первое блестящее техническое приложение электролиза — способ получения элементов калия и натрия. Это он открыл веселящий газ — закись азота. Это он... Впрочем, сам он будто бы сказал, что самым великим его открытием было открытие Фарадея...

После того как он заглушил зубную боль закисью азота и открыл таким образом наркотизирующее вещество, применяющееся и по сей день, и после того как об этом узнал весь Лондон, к нему пришел светский успех. Со всех концов Англии к нему приезжали подышать веселящим газом. Создавались даже клубы любителей ве-

селящего газа. Дэви пригласили в Королевский институт в Лондоне.

Этот институт был основан в 1799 г. Бенджаменом Томпсоном, плодовитым изобретателем и крупным ученым. Он внес большой вклад в теорию теплоты и энергии, показал, что работа превращается в теплоту и что теплота есть особый вид движения — движение частиц вещества. Это привело к замене теории теплорода кинетической теорией теплоты. Он также изобрел калориметр, фотометр, кухонную плиту, двойной кипятильник, печь для обжига кирпичей, армейскую полевую кухню, кофеварку, паровую систему отопления домов... Он открыл конвекционные токи в жидкостях и газах, установил, что при 4 °С вода имеет максимальную плотность. Он был великим практиком и организатором. В Европе он произвел такую же революцию в технологии приготовления пищи, какую спустя сто лет в области электричества произвел Эдисон. Он ввел в употребление картофель, пропагандировал кофе как стимулирующий заменитель алкоголя, придумал кофейник с ситечком.

Почему же сейчас этот человек известен только узкому кругу историков науки и специалистов в области термодинамики? Причина малой его популярности кроется в особенностях его личности. Томпсон был честолюбив, но беспринципен и крайне неразборчив в средствах. Перед высокопоставленными особами он пресмыкался, с равными был язвителен и вероломен, с подчиненными — тиран. Ни работать, ни дружить с ним никто не мог, повсюду он наживал врагов. Это был гениальный, но порочный и невыносимый человек. Он успел не только наизобретать множество вещей и сделать выдающиеся открытия, он был и помощником министра иностранных дел, и британским шпионом в Баварии, и пускался в какие-то авантюры в Америке. О нем можно писать приключенческие романы. Королевский институт, куда он пригласил Дэви, первоначально был создан как выставка изобретений Томпсона, а также место, где Томпсон, он же граф Румфорд, мог давать советы желающим, как строить свою жизнь. И хотя советы его бывали неплохи, почти на всех, кому граф их давал, он производил неблагоприятное впечатление.

Первая встреча Дэви с Томпсоном разочаровала графа: манеры юного ученого были далеко не безупречны. Правда, лицо молодого человека дышало внутренним огнем и свидетельствовало о незаурядном уме. После первой

же его лекции все поняли, что перед ними человек большого таланта и блестящий оратор. На лекции Дэви ходили даже поэты: не только, как писал один современник, для пополнения своего научного багажа, но и для обогащения своего запаса слов и метафор. В двадцать три года он стал профессором химии, а в двадцать четыре — членом Королевского общества. Дэви много сделал в области земледельческой химии и в других прикладных ее областях, но более всего занимало его изучение действия электрического тока на вещества.

Дэви исследовал разложение водных растворов солей электрическим током и установил, что водород, щелочные вещества и металлы, а также некоторые щелочные окислы притягиваются отрицательным электродом и отталкиваются положительным. Кислород же и кислые вещества, напротив, притягиваются положительным электродом и отталкиваются отрицательным. «Гальванизм,— говорил он,— не создает новых веществ, а разлагает существующие».

В 1807 г. Дэви опубликовал свою теорию о роли электричества в химии. Теория была основана на том, что «тела, способные соединяться химически, приобретают при контакте с наэлектризованной поверхностью противоположные электрические заряды»; что «акт химической реакции представляет собой не что иное, как выравнивание электрических зарядов»; что «если сообщить электричество каким-либо соединениям, то те из них, которые заряжены положительно, передвигаются к отрицательному полюсу, а заряженные отрицательно — к положительному»; и наконец, на том, «что между химическими и электрическими процессами существует определенная зависимость и первые всегда связаны со вторыми».

Как бы ни была привлекательна эта теория даже сегодня, она сводила химическое сродство только к электричеству. Но для своего времени она была превосходна; она сыграла очень важную роль, стимулировав изучение тех химических явлений, которые были самым тесным образом связаны с электрическими явлениями. Это было уже начало электрохимии. Да и для самого Дэви она явилась основой для плодотворных экспериментов.

В подвале Королевского института он собрал большую вольтову батарею. При подведении полюсов столба к сухой твердой щелочи никаких электрических или химических явлений не наблюдалось. Но когда он взял слегка влаж-

ный едкий калий, то увидел, что такая щелочь, как только он включал батарею, начинала сильно пениться от выделяющихся газов. Что же это были за газы? Оказалось, всего-навсего продукты разложения воды, щелочь оставалась без изменений. Тогда Дэви решил, что вода только мешает и процесс следует провести без нее, расплавив щелочь. Чтобы получить более высокую температуру, Дэви вдувал в пламя спиртовки тонкую струю кислорода и на платиновой ложке вносил в огонь щелочь. Ложка служила отрицательным электродом, а положительный касался поверхности расплава. Через некоторое время на стенках ложки появились капельки какого-то серебристого металла. Опыты были опасны, часто происходили взрывы. Полученный металл Дэви назвал потасием. Работая так же с едким натром, Дэви выделил металл и назвал его содием. Впоследствии потасий стали называть калием, а содий — натрием.

В короткий срок таким же образом Дэви выделил новые элементы — барий, кальций, стронций, магний, бор. Семь новых элементов открыл Дэви! И все благодаря вольтову столбу, благодаря электричеству.

Жизнь его сначала текла счастливо. Он женился на богатой молодой вдове, очень привлекательной женщине с живым и сильным характером, получил звание лорда. Работал наскоками: то пропадал в лаборатории, то окунался в вихрь светской жизни. Но вот здоровье его стало ухудшаться. Дэви не раз играл со смертью: он обожал острые ощущения, был самонадеян, беззаботен и не принимал никаких мер предосторожности. После открытия натрия и калия он заболел, болезнь едва не оказалась смертельной. Скорее всего он отравился плавиковой кислотой. При синтезе хлористого азота взрыв сильно повредил ему глаза.

К этому времени относится его встреча с Фарадеем. Потом он совершил путешествие в Европу, встречался с учеными Франции, Италии, Германии. Когда он вернулся в Англию, правительство обратилось к нему с просьбой найти способ предотвращения несчастных случаев в шахтах: тысячи шахтеров гибли от взрывов рудничного газа. Проницательный Дэви догадался, что причина взрывов — открытый огонь, и заменил ламповое стекло сеткой, через которую свободно проходили газы и воздух, а пламя не могло вырваться наружу. Лампу эту Дэви сам испытал в шахте, она нашла широкое применение. В газетах Дэви

называли благодетелем человечества, великим изобретателем.

В 1826 г. он последний раз был в лаборатории. Больной и одинокий, он уехал на континент, и там с ним случился удар. Он просил жену приехать в Женеву проститься с ним. В ответ он получил неожиданно холодное письмо. Когда она приехала, его уже не было в живых. Последнее его изобретение было связано с гальванизмом. Он предложил на редкость остроумный метод предохранения медной обшивки кораблей от окисления в морской воде. Надо укрепить на обшивке несколько пластин из железа. Между железом и медью возникнет слабый электрический ток, железо будет растворяться, а медь — не окисляться. Это была первая работа в области катодной защиты металлов от коррозии. И последняя работа Дэви.

Опыты на берегу Москвы-реки

Опыты с вольтовым столбом приводили все к новым и новым открытиям. Одно из них было сделано в ходе экспериментов, которые проводили университетские физики на берегу Москвы-реки. Пользуясь электрической машиной и вольтовым столбом, профессор Петр Иванович Страхов (1757—1813) изучал, как проходит электрический ток через речную воду и влажную землю. Опыты убедили Страхова в том, что гальваническое электричество, полученное с помощью вольтова столба, и электричество, получаемое с помощью электростатических машин, тождественны. Эту мысль он проводит в своем учебнике «Краткое начертание физики», вышедшем в 1810 г. Как он пришел к ней? Прямых оснований для нее не было ни в исходных данных Вольты, ни в последующих опытах по электролизу. Заметим также, что в то время не существовало иных указателей электрического тока, кроме физиологических,— реакций лапок лягушки, например, или болезненных ощущений в пальцах, которыми экспериментатор касался оголенных концов столба и электрической машины. Были, правда, еще электроскопы.

Страхов занимает особое место в истории Московского университета. Окончив его, он некоторое время работал секретарем поэта М. М. Хераскова, потом стал профессором университета, а с 1805 г. был его ректором. Он создал в университете физический кабинет. Так же как В. В. Петров в Петербурге, Страхов ввел в Москве физический

практикум для студентов. Словом, начало экспериментальным работам по физике в Московском университете было положено им.

Так вот, проводя опыты на берегу Москвы-реки, Страхов обнаружил, что, если долго пропускать электрический ток через грунт, земля вокруг положительного полюса становится сухой и прохождение тока прекращается. К сожалению, бо́льшая часть рукописей, содержащих результаты его экспериментальных и теоретических работ, погибла при пожаре Москвы в 1812 г., сам он вскоре умер, и все идеи, к которым пришел этот незаурядный ученый, так и остались неизвестными.

Опыты Страхова продолжил его коллега Фердинанд Фридрихович Рейсс (1778—1852), занявшийся изучением действия гальванического тока на растворы.

Рейсс обнаружил, что разложение «межполюсной жидкости» на составные части под действием гальванического тока наблюдается всегда, каково бы ни было расстояние между полюсами. «Этот интересный результат,— писал Рейсс,— неизвестный до настоящего времени, я добыл из опытов, которые я производил на берегу Москвы-реки и на земле одного сада. Газы выделялись всегда с одинаковой скоростью на конце полюсов маленького элемента, когда они находились в наполненном водой стакане на расстоянии только одного дюйма или когда они были удалены друг от друга слоем воды в двести шагов или слоем влажной земли в десять, двадцать или больше аршин».

Механизм электролиза Рейсс объяснял тем, что «одна из двух составных частей молекулы, разлагаемой действием гальванического тока, переносится от одного полюса к другому через межполюсную жидкость». Если между полюсами поместить какое-либо постороннее тело, например землю, то она не будет мешать прохождению тока и разложению воды.

В 1807 г. Рейсс видоизменил опыт Никольсона по разложению воды. Чтобы добиться разделения продуктов электролиза, Рейсс заполнил толченым кварцем среднюю часть U-образного электролизера-трубки. Это помогло ему получить чистый кислород и водород. Но он заметил, что приложение внешнего большого напряжения к электродам приводит к перемещению воды в трубке в сторону отрицательного полюса. При длительном пропускании тока устанавливалась постоянная и значительная (до 20 сантиметров) разность уровней жидкости. Перенос жидкости

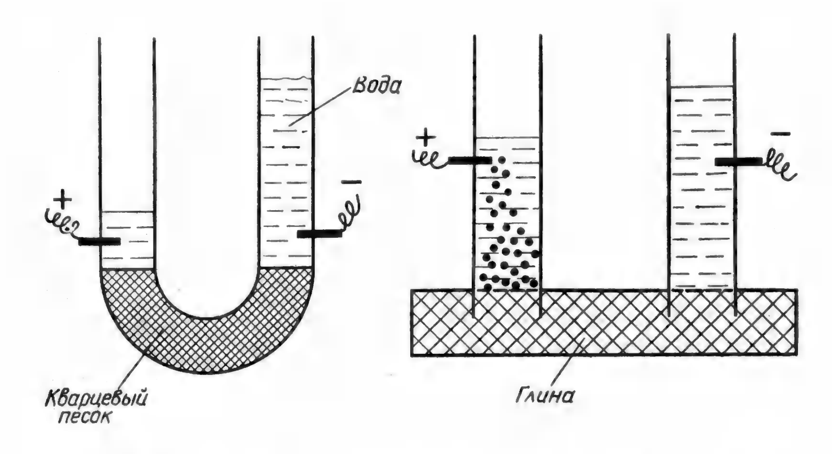


Схема опытов Рейсса по электроосмосу и электрофорезу

под действием внешнего электрического тока, наблюдавшийся в пористых телах, получил название электроосмоса.

Рейсс продолжал модифицировать опыты по электролизу. Он погружал во влажную глину две стеклянные трубки, заполненные водой, в трубки вставлял электроды. После включения тока наряду с электроосмосом наблюдалось еще одно новое явление — движение оторвавшихся частичек глины в противоположном направлении — к положительному полюсу. Явление перемещения частиц твердой фазы в жидкости под действием тока было названо электрофорезом.

Рейсс сделал сообщение в университете об открытых им явлениях. Спустя два года вышли его статьи, в которых были подробно описаны электроосмос и электрофорез. В этих явлениях проявлялась связь между электрическим током и относительным перемещением твердой и жидкой фазы. Понимание такой связи было, однако, неполным, ибо явления, обратные электроосмосу и электрофорезу по характеру причинно-следственной связи, то есть возникновение электрического потенциала при движении жидкости или твердых частиц, были открыты спустя лишь полвека.

Эффект, противоположный электроосмосу, открыл Георг Квинке (1834—1924), профессор Берлинского университета. В его опытах при протекании жидкости через пористую диафрагму возникала разность потенциалов

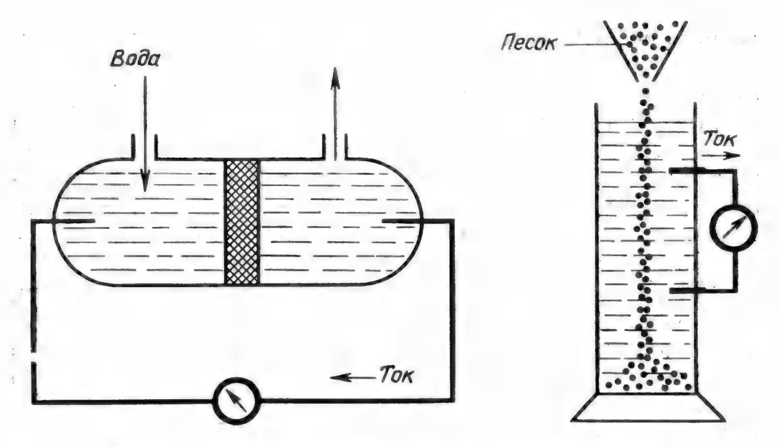


Схема возникновения потенциалов течения и оседания

между двумя электродами, помещенными по разным сторонам диафрагмы. Явление получило название потенциала течения. Тогда же (а именно в 1859 г.) Квинке предположил, что поверхность твердого тела заряжается одним знаком, а прилегающий слой жидкости — другим. Эта схема помогала объяснить относительное движение жидкости и частиц твердой фазы под действием тока, а также появление потенциала при протекании жидкости через пористую диафрагму. Впоследствии эта идея привела к открытию удивительной границы на разделе фаз — двойного электрического слоя.

Возникновение же разности потенциалов под влиянием механического движения твердых частиц в жидкости наблюдал в 1880 г. немецкий физик Фридрих Дорн (1848—1916). Оно было названо эффектом Дорна, или потенциалом оседания.

Так были открыты все электрокинетические явления.

Теория Берцелиуса

В 1818 г. Берцелиус (1779—1848) опубликовал на шведском языке третий том своего знаменитого учебника химии. Особую главу в нем он посвятил теории химических отношений. Спустя год эта глава была издана во Франции и Германии под названием «Опыт взгляда на учение о химических пропорциях и о влиянии электричества как химического агента». Эта работа была продол-

жением исследований, которые он выполнил сразу же после окончания университета в Упсале вместе с Вильгельмом Хизингером (1776—1852), у которого дома была превосходная лаборатория. Они изучили влияние вольтова столба на растворы различных солей и установили что, щелочи перемещаются к отрицательному полюсу, а кислород, кислоты и окисленные продукты — к положительному. Они пришли к выводу, что соли разлагаются на окись металла и кислотный ангидрид.

Из факта разложения растворов солей на две части, выделяющихся на различных электродах, Берцелиус делает вывод, что каждое сложное вещество независимо от числа составляющих его частей может быть разделено на две части — электроположительную и электроотрицательную.

Этот электрохимический дуализм стал для Берцелиуса объяснительным принципом. С подобных позиций на электролиз он смотрел так. При прохождении электрического тока у атомов восстанавливается полярность, которой они обладали до вступления в соединение, и они, естественно, начинают тяготеть к полюсу с противоположным электрическим зарядом. Теория Берцелиуса дополняла теорию Гротгуса. Но шведский ученый желал идти дальше. Он хотел не только объяснить явления электролиза, но и найти отправной пункт для суждения о строении химических соединений. Согласно дуалистическому принципу, как мы уже сказали, каждое соединение состоит из двух частей, имеющих различную электрическую полярность. Например, сульфат натрия Na_2SO_4, писал он, «это соединение не серы, кислорода и натрия, а серной кислоты и натра, которые впоследствии могут разделиться на два элемента — один электроположительный, другой — электроотрицательный. Таким образом, сульфат натрия имеет формулу $Na_2O^+ \cdot SO_3^-$.

По преобладающему на атомах электричеству Берцелиус разделил все известные ему элементы (их было 56) на электроположительные и электроотрицательные и составил из них особый электрохимический ряд. Самым электроотрицательным элементом оказался кислород, потом шли сера, азот, фтор, хлор, фосфор, селен, мышьяк, молибден, хром, вольфрам, бор, углерод, теллур, тантал, кремний, осмий. Далее следовал переходный элемент — водород, а за ним в восходящем порядке — электроположительные элементы: золото, иридий, родий, платина,

палладий, ртуть, серебро, медь, никель, свинец, железо, кадмий, цинк, марганец, алюминий, магний, кальций, стронций, барий, литий, натрий, калий. Много позже было установлено, что электрохимическая природа элемента определяется не величиной его заряда, а свойственным ему потенциалом.

Химическое соединение, по Берцелиусу, происходит путем объединения атомов с противоположными зарядами. Казалось бы, все отлично укладывается в схему, но в ряду Берцелиуса содержались все-таки кое-какие противоречия. Два самых электроотрицательных элемента — кислород и сера, которые не должны были объединяться, вопреки всему преспокойно соединялись в диоксид серы. Конечно, Берцелиус как-то объяснял это исключение и не ожидал, что вскоре его постигнет горькое разочарование: его электрохимическая теория будет не в состоянии описать свойства новых органических соединений. Он еще не мог знать, что в органических веществах характер связи, как правило, отличается от связи в соединениях неорганических.

В то время были открыты и изучены органические реакции, которые полностью противоречили электрохимическому дуализму Берцелиуса. Происходило невозможное: водород в углеводородах замещался хлором. Снова, как и в случае с кислородом и серой, соединялись два отрицательно заряженных элемента. Но ведь они должны были отталкиваться, а не соединяться! Но хлорирование органических соединений было фактом, и дуализм затрещал по швам.

«Берцелиус спал, когда мы работали, и поводья выпали из его рук,— язвительно заметил по этому поводу немецкий химик Юстус Либих.— Сейчас он проснулся, но когда старый лев, чьи зубы уже затупились, рычит, его не боятся даже мыши». И хотя Берцелиус совсем не спал, а открывал элементы — церий, селен, торий, писал пятитомный учебник по химии, по которому учились несколько поколений химиков, написал еще около 250 работ, ввел в науку такие понятия, как «катализ», «изомерия», «полимеризация», выполнил гигантскую работу по определению точных атомных весов, все это его не радовало: дуалистическая теория, любимое его детище, оказалась, мягко говоря, не универсальной. Он чувствовал себя очень одиноким и решил найти утешение в женитьбе. Избранницей Берцелиуса стала дочь старого его друга,

государственного канцлера Швеции. Приготовления к свадьбе были долгими, Берцелиус получил титул барона. Накануне свадьбы он писал своему другу: «Жизнь холостяка, особенно в преклонные годы, одинока и несчастлива, и единственный выход — это жениться. Моя избранница гораздо моложе меня, ей около 25 лет. Но она гораздо умнее, чем большинство пожилых женщин, так что я надеюсь скомпенсировать этим хотя бы лет десять в разнице наших возрастов». Брак оказался удачным. Они прожили вместе тринадцать счастливых лет.

Электрохимизм в той форме, какую придавал ему Берцелиус, должен был пасть, но его идея о том, что «атомы электричества», позже названные электронами, должны входить в состав химических соединений, имела большое значение для всей химии, и именно на этом пути от дальнейшего изучения электролиза можно было ожидать новых открытий в выяснении природы химических реакций. Настало время выяснить главное: как же связаны химические и электрические явления. Это и сделал великий Фарадей.

ГЛАВА 4. ОТКРЫТИЕ ЗАКОНОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Альбом Майкла Фарадея

С лета 1832 г. Фарадей все больше и больше задумывался над химическим действием электрического тока. Он чувствовал, что здесь должно быть заключено нечто глубокое, и решил во что бы то ни стало докопаться до этих глубин. Первые опыты были простыми, но они позволили Фарадею определить программу и последовательность исследований.

Сначала он выяснил наличие химического действия электрического тока. Маленькую куркумовую бумажку, смоченную раствором сульфата натрия, он поместил одним концом против острия разрядного провода электрической машины. Другой ее конец соединил со вторым проводом машины. «После сорока или пятидесяти оборотов машины конец бумажки, обращенный к острию, был окращен благодаря присутствию свободной щелочи»,— записал он. Но вызван ли обнаруженный эффект только действием тока?

Видоизменяя объект исследования, он проделал опыт, в котором «не допускалось металлического соединения с разлагаемым веществом». На листочек куркумовой бумажки был положен такой же листочек лакмусовой бумажки, обе были смочены раствором сульфата натрия. На некотором расстоянии от концов бумажек были укреплены острия, одно из которых было связано с кондуктором машины, а другое — с разрядным проводом. Через некоторое время после вращения машины «делалось очевидным разложение, так как конец лакмусовой бумажки краснел от выделившейся кислоты, а конец куркумовой окрашивался от подобного же и одновременного выделения щелочи».

Фарадей записывает: «Кислота собирается около отрицательного конца, а щелочь — около положительного». Что делать дальше, ясно...

Майкл Фарадей (1791—1867), сын кузнеца, учился в школе для бедных детей; там он научился читать, писать и считать. В девять лет ему пришлось работать разносчиком газет. Тяжелый труд — привилегия детей бедняков... Через некоторое время отец отдал его на семь лет в ученики переплетчика. «Будучи учеником,— вспоминал Фарадей,— я любил читать научные книги, которые переплетал. Из них мне нравились «Беседы о химии» Марсе и статьи по электричеству в Британской энциклопедии».

Когда ему исполнилось девятнадцать лет, он случайно узнал о лекциях по естествознанию некоего мистера Татума. Посетив 13 лекций, он решил сам заняться наукой. Ему определенно везло. Как-то в переплетную мастерскую, где работал Фарадей, зашел Дэнс, член Королевского института. Поговорив с Фарадеем, он понял, что имеет дело с незаурядным человеком. Он принес Майклу билеты на цикл лекций по химии, которые читал Дэви. Лекции Дэви явились поворотным пунктом в жизни Фарадея. «...Желание заниматься научной работой, хотя бы самой примитивной, побудило меня, незнакомого со светскими правилами, написать президенту Лондонского Королевского общества сэру Джозефу Бэнксу. Вполне естественно было затем узнать у привратника, что моя просьба оставлена без ответа».

По совету того же Дэнса Фарадей пишет письмо своему кумиру Дэви, приложив к нему как доказательство серьезности своих стремлений к науке тетради с его лекциями. Через два месяца они встретились. Но Дэви ничего не мог сделать для Фарадея. Помог случай, опять случай! Неосторожный Дэви поранил в своих опытах глаза и, вспомнив о Фарадее, пригласил его на время секретарем. Познания, аккуратность и старательность юноши произвели на Дэви сильное впечатление, и он упросил администрацию принять Фарадея на работу в Королевский институт.

В конце 1813 г. Дэви отправляется в Европу. Майкл сопровождает его в качестве лаборанта, секретаря и... слуги. Леди Дэви требует, чтобы он прогуливал ее собачку, третирует его. Если бы она знала, что через 150 лет ее будут вспоминать только благодаря этому молчаливому юноше, заботившемуся о походной лаборатории ее мужа! Тихий лаборант жадно впитывает опыт знаменитого химика, своими глазами видит великих — Вольту, Ампера, Гей-Люссака, внимает их словам.

Вернувшись на родину, молодой Фарадей много работает. Первые публикации, первые самостоятельные опыты по электричеству и химии... Пылко влюбляется. И не в пример несчастному своему учителю, не в пример тому же Амперу или Томпсону живет счастливой семейной жизнью. Спустя 25 лет после женитьбы Фарадей вспомнил первую свою профессию и собственноручно переплел в один альбом все многочисленные свои дипломы. Их оказалось 95. В альбом он вписал: «Среди этих воспоминаний и отличий я ставлю дату события, которое больше, чем все они, было для меня источником гордости и счастья. Мы поженились 12 июня 1821 года». Ради науки он почти целиком ограничил свой мир двумя этажами Королевского института: внизу лаборатория, вверху квартира. Работоспособность его была феноменальной. Спал он не более пяти часов в сутки, а все остальное время работал.

8 сентября 1832 г. (день этот отмечен его записью) Фарадей заметил, что площадь окрашенных участков на бумажках зависела от времени пропускания тока. Он надеялся, что выяснение количественных соотношений в процессах воздействия тока на растворы и получение тока во время химических реакций прольет свет на механизм связи химических и электрических явлений. Той связи, которой обязан своим появлением химический источник тока — вольтов столб, позволивший изучить свойства тока, открыть его магнитное действие, электромагнитное вращение и «превращение магнетизма в электричество».

Когда Фарадей узнал, что Эрстед открыл отклонение магнитной стрелки вблизи проводника, через который проходит электрический ток, он сконструировал специальный прибор и доказал, что существует и обратное явление — проводник с током движется вокруг магнита (электромагнитное вращение). Первое большое открытие! 1 мая 1823 г. 29 членов Королевского общества (среди них не было Дэви!) рекомендовали его в члены этого общества. В начале 1824 г. он был избран, год спустя возглавил лабораторию Королевского института. Он продолжал упорно экспериментировать, пытаясь «получить ток из магнетизма», но только в 1831 г. добился успеха: он обнаружил, что прохождение электрического тока по одной проволочной катушке может вызвать на короткое время появление тока в другой катушке, если эти катушки связаны общим железным кольцом. Он чувствует, что его «исследовательская удочка зацепилась за что-то крупное»,

и наконец, через полтора месяца получает электрический ток с помощью только магнита. Ток появляется на концах проволочной спирали, намотанной на магнитное кольцо, в которое вдвигался другой магнит.

Открыв новое в мире электрических явлений, Фарадей проложил путь к техническим вершинам современной цивилизации. В сущности, был найден простой способ получения электрического тока. Почти вся электрическая энергия, которой сегодня пользуется человек, получена этим способом. Фарадей открыл дверь в век электричества. Энгельс назвал его «величайшим до нашего времени исследователем в области электричества». Эти слова так же справедливы сегодня, как и век назад, когда они были сказаны.

«Тождество электричеств»

Как-то раз, придя в лабораторию, Фарадей на листках бумаги написал вопросы, относящиеся к химическому действию тока и подлежащие разрешению. На первом листке значилось: «тождество электричеств». Фарадей так всегда приступал к изучению какой-либо проблемы: составлял перечень вопросов в том порядке, в каком намеревался проводить опыты. По мере выполнения опытов он делал пометки на листках и откладывал их в сторону.

В этот день, как он писал потом, ход исследований по электричеству привел его «к такому моменту, когда для продолжения исследований стало существенно, чтобы не оставалось никаких сомнений относительно того, тождественны или различны отдельные виды электричества, возбуждаемые различными способами».

Видов стало уже пять. Человечеству издавна было известно «животное электричество», присущее некоторым рыбам и морским животным. Фарадей даже держал в лаборатории живого ската, демонстрируя желающим этот источник тока. Столь же давно люди наблюдали искры, получающиеся благодаря трению изоляторов. Во времена Фарадея это делалось в электростатических машинах. Со времен Гальвани и Вольты стал известен гальванизм. Он действовал на лапку лягушки, вызывал нагревание проводников, разлагал соли, кислоты и щелочи, действовал на магнитную стрелку.

Недавно Зеебек открыл термоэлектричество — четвер-

тый источник тока. И вот теперь сам Фарадей открыл пятый способ получения тока — магнитоэлектричество.

Но что же такое электричество? В чем его сущность? Одни ученые, например Вольта, Риттер, Волластон, Страхов, считали все известные им виды электричества тождественными, другие, например Дэви,— различными. Некоторым казалось: то, что производит вольтов столб, электричеством назвать нельзя — в этом случае надо говорить о гальванизме. В учебных пособиях по физике в начале XIX в. можно было встретить самостоятельные разделы «Электричество» и «Гальванизм». И вот теперь пять видов электричества. Одна у них природа или нет? Разнородные вещи гальванизм и магнитоэлектричество или однородные?

Если Фарадей направлял свой интерес на какую-нибудь проблему, он уже не переставал думать о ней и работал до тех пор, пока не находил ответа. Биограф Фарадея английский физик Джон Тиндаль писал о нем: «Он раздражался, когда ему приходилось опираться на факты, хотя бы слегка подверженные сомнению. Он ненавидел так называемое сомнительное знание и всегда старался превратить его в знание несомненное или в совершенное незнание». Прежде всего Фарадей устанавливает виды воздействия электрического тока. Их он находит восемь: физиологическое действие, отклонение магнитной стрелки, способность к намагничиванию, искра, нагревательная способность, химическое действие, притяжение и отталкивание, разряд через нагретый воздух. «Моя задача,— пишет он,— состоит в сравнении электричества от различных источников в отношении способности производить эти действия».

Выполняя простые, но тщательно продуманные опыты, сравнивая обычное и гальваническое электричество, Фарадей приходит к выводу, что способность обычного электричества разряжаться через воздух, особенно нагретый, обусловлена его высоким напряжением. Напряжение между полюсами вольтовой батареи невелико. Но если напряжение увеличить, сделав батарею из 140 пластин и подогреть воздух пламенем спиртовки (а еще лучше сделать его разреженным), разряд произойдет легко.

Подобные опыты он делает и с другими видами электричества. Результаты опытов сводятся в таблицу. Общий вывод формулируется в работе «Экспериментальные исследования по электричеству»: «...Отдельные виды

электричества тождественны по своей природе, каков бы ни был их источник. Явления, присущие пяти перечисленным типам или видам электричества, различаются друг от друга не по своей природе, а лишь количественно».

15 декабря 1832 г. Фарадей представляет Королевскому обществу пробную статью о своих опытах и выводах. В январе 1833 г. он докладывает Обществу о своих исследованиях, которые привели его к выводу о единой природе всех видов электричества, каково бы ни было их происхождение. Ибо все они могут производить все присущие электричеству действия — физиологические, химические, магнитные, световые, механические.

Фарадей был твердо убежден в единстве сил природы. Эта теоретическая предпосылка и побудила его добиваться «превращения магнетизма в электричество». Той же мыслью он руководствовался и в дальнейших своих работах. Он как-то сказал: «Искусство экспериментатора состоит в том, чтобы уметь задавать природе вопросы и понимать ее ответы». Сам он владел этим искусством в совершенстве.

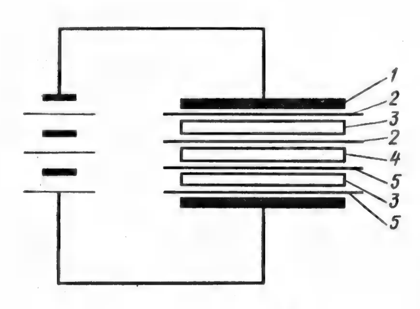
Решающий эксперимент

Начав исследовать какой-либо вопрос, Фарадей с гениальной способностью определял ключевые направления поиска. Методичность и трезвость его экспериментальной техники удивляют и заслуживают подражания. Его называли «королем эксперимента». Простой опыт часто служил для него исходным пунктом, отправляясь от которого его мысль доходила до познания тайны явления. Даже когда он, казалось бы, повторял опыты других, его работы приобретали фундаментальное значение для науки. Он никогда не предвосхищал результата опыта, он говорил: «Я не знаю». Он доверял только фактам.

11 июля 1832 г. он устанавливает, что бумага, смоченная раствором йодистого калия и крахмала, весьма чувствительна к направлению электрического тока от вольтова столба.

6 и 8 сентября. Под действием тока на индикаторные бумажки концы их, близкие к «входу и выходу тока», окрашиваются...

Но не сам факт химического действия интересует Фарадея. Существующие теории электролиза не предсказывают химического действия в определенных местах.



Электрохимический прибор Фарадея, показывавший, что электрохимическое действие наблюдается только у электродов: *1* — электрод; *2* — лакмусовая бумага; *3* — чистый гель; *4* — гель, содержащий соль; *5* — куркумовая бумага.

Гротгус, выдвинув замечательную мысль о полярности молекулы воды, предположил, что отдельные ионы существуют лишь короткое время, в течение которого молекулы ими обмениваются. Если бы это было так, индикаторная бумага окрашивалась бы вся, так как в растворе, через который пропускали ток, существует как кислород, так и водород. Дэви вслед за Гротгусом считал, что кислород притягивается положительным электродом, а водород — отрицательным. Но и тогда бумажка окрашивалась бы по всей своей длине.

А тут — только у электродов! Поразительно! Что это значит? Где же все-таки происходит химическое изменение под действием тока — в объеме раствора или на электродах? Когда-то, еще в 1806 г., Дэви провел электролиз сульфата калия в двух агатовых чашках, соединенных бумажкой, смоченной этими же растворами. Через некоторое время он обнаружил в одной чашке едкое кали, а в другой — серную кислоту. Фарадей понимает, что он должен радикально изменить опыт Дэви и выяснить, где, в каком месте происходит выделение кислоты и щелочи, где происходит химическое превращение под действием тока и на основе полученного результата построить теорию явления. Только после этого станет ясно, что делать дальше.

22 октября был выполнен решающий эксперимент. Фарадей изготовил электролитическую ячейку. У электродов располагались влажные индикаторные бумажки. Такие же бумажки находились у геля — твердообразной системы, образованной при коагуляции коллоидного раствора, содержащего соль — сульфат калия. Все это прокладывалось чистым гелем, который проводит ток как обыкновенный раствор. Пропуская ток через такую ячейку, Фарадей увидел, что индикаторные бумажки снова окрашивались только у электродов. Причем лакмусовая бумажка показывала, что у рядом расположенного электро-

да образуется кислота, а куркумовая — что у другого электрода образуется щелочь. Бумажки, находившиеся у геля, содержащего соль, которая при разложении дает продукты кислого и щелочного характера, и расположенные в середине ячейки, не окрашивались. Это значило, что электрохимическое действие происходит только у электродов. Вот разница между электрохимическими реакциями и просто химическими, идущими в объеме раствора.

Теперь можно создавать новую теорию электролиза. Прежде всего говорить о притяжении полюсов, как это предполагал Дэви, нет никаких оснований. Жидкости, поддающиеся электролизу, состоят из частиц, имеющих противоположные заряды. Под действием электрического тока частица, связанная с другой в молекулу, испытывает действие других противоположно заряженных частиц и вступает с ними в соединение. Путем таких перескоков и обменов частица движется вперед. Движется до тех пор, пока впереди есть противоположно заряженные частицы, с которыми она может соединиться. Только у электродов она не окружена полностью другими частицами и, следовательно, только здесь на нее действуют неуравновешенные силы. Здесь частица выталкивается наружу, «где и выделяется».

Теория Фарадея указывала, в каких направлениях следует вести исследования. Стало ясно, что химическое преобразование вещества происходит только у электродов. Зная место такой реакции, можно определить и даже измерить объем участвующих в ней веществ. Можно сопоставить количество выделившихся у электродов веществ с величиной тока и временем его пропускания и подойти к количественной разгадке законов электролиза.

Добавление к античной формуле

В сентябре 1832 г. Фарадей уже мог сформулировать первый закон электролиза. Экспериментальные данные не оставляли никаких сомнений в существовании зависимости между количеством электричества и величиной его химического действия. Но Фарадей не торопится. Он как всегда работает методично.

Чтобы установить зависимость между количеством электричества и объемом веществ, образующихся в результате электрохимической реакции, надо сначала выполнить кое-какие подготовительные работы.

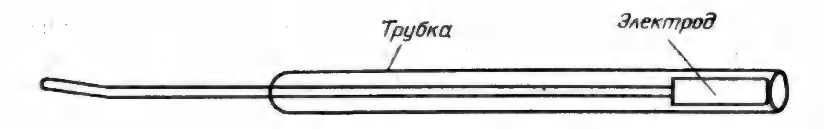
14 сентября он доказывает, что количество электричества не зависит от напряжения. Несколько раз он повторял опыты с батареей, состоящей то из семи, то из пятнадцати лейденских банок, каждую из которых он заряжал тридцатью оборотами машины, а потом подключал батарею к электрометру. Стрелка электрометра через определенное время всегда отклонялась на пять с половиной делений. Из чего следовало, что «отклоняющая сила электрического тока прямо пропорциональна прошедшему количеству электричества независимо от напряжения последнего».

На другой день он собирает маленький, или, как он его называет, «стандартный» вольтов столб. Точно как всегда регламентирует все условия опыта: диаметр платиновой и цинковой проволочек, глубину их погружения в раствор, концентрацию серной кислоты в растворе. При работе с такой батареей он устанавливает, что при ее разряде стрелка электрометра отклоняется на пять с половиной делений за восемь отсчетов промежутков времени по хронометру. Так он определяет одинаковые количества электричества от разных источников.

Далее Фарадей увидел, что величина бурого пятна, расплывающегося на пропитанной раствором йодистого калия фильтровальной бумаге вокруг прижатой к ней платиновой проволоки, одинакова, если пропускать одно и то же количество электричества от разных источников. В этот день он убедился, что размеры пятна (то есть величина химического действия тока) прямо пропорциональны времени пропускания тока, иначе говоря, количеству электричества. Вот она, та закономерность, которую он искал. Но пока Фарадей записывает ее как результат опыта. По его мнению, сделанного еще недостаточно. Химическое действие тока может проявляться не в одном лишь изменении цвета индикаторной бумажки. Под действием тока происходит разложение воды, водных растворов. Ток осаждает и растворяет металлы. Как же будет обстоять дело в этих случаях?

Более двух месяцев Фарадей не ставит никаких опытов. Он размышляет. Наконец, 10 декабря Фарадей записывает закон электрохимического разложения, первый закон электролиза: «... Химическая сила... прямо пропорциональна абсолютному количеству прошедшего электричества».

После этого дня еще полтора года Фарадей посвя-



Один из вольтаметров Фарадея (с рисунка Фарадея)

щает электрохимии. Его мысль сосредоточивается на выяснении суммарной закономерности при химическом действии, сопровождающем прохождение тока. Он начинает опыты с различными соединениями, чтобы проверить закон, который, как он теперь уверен, должен выполняться всегда и везде. Весной 1833 г. он разрабатывает более десятка различных модификаций нового прибора, названного им вольтаметром. Такой прибор позволяет измерять количество выделяющегося при электрохимической реакции газа, а также убыль или прибавку массы электрода.

Фарадей опускает две платиновые проволочки в слегка подкисленную воду, соединяет их с полюсами батареи и пропускает через них электрический ток. На положительном электроде выделяется кислород, на отрицательном — водород. Как же собрать и измерить объемы этих газов? Фарадей помещает проволочки в опрокинутые и заполненные раствором трубки. Часть газа, выделяющаяся на проволочках вне трубки, не попадает в нее. Это приводит к довольно большой ошибке при измерениях. Поэтому Фарадей делает еще один довольно простой и удачный вариант вольтаметра. Это стеклянная трубка, в которую впаян платиновый электрод. Весь выделившийся газ собирается в верхней части трубки. Трубка предварительно проградуирована, и поэтому количество выделившегося газа можно сопоставить с количеством электричества.

Фарадей опускает в чашку два таких вольтаметра и проводит электролиз воды, собирая в одной трубке кислород, а в другой — водород. Далее он устанавливает, что на аноде, то есть на положительном электроде, почти всегда выделяется кислород. А на катоде, отрицательном электроде,— водород, если раствором служит кислота или, скажем, азотнокислая соль натрия. Когда в раствор входят азотнокислые соли других металлов, например ртути, меди или серебра, то на аноде тоже выделяется кислород, а на катоде — соответственно ртуть, медь или серебро. Чтобы определить количество выделившихся на отрица-

тельном электроде ртути, меди, серебра или другого металла, Фарадей создает другие вольтаметры.

В сосуд помещался металлический электрод, который предварительно взвешивался, или маленькая чашечка, куда капала ртуть с металлического электрода и которую можно было потом взвесить. Так устанавливалось количество ртути, меди, серебра или другого металла, выделявшегося на отрицательном электроде. В качестве анода брался тот же «газовый» вольтаметр. Он заполнялся раствором и вставлялся в сосуд.

До конца сентября 1833 г. Фарадей работал с вольтаметрами. Он уже проделал более трехсот опытов. Он изучил электрохимическое поведение и продукты разложения при электролизе 130 различных веществ. И все же надо выяснить, влияют ли размеры электрода на процесс электрохимического разложения.

Еще весной он последовательно соединил два вольтаметра с разными по площади электродами. Количество продуктов разложения в обоих сосудах оказалось одинаковым. «Напряжение не оказывает влияния на результаты,— записывает он,— если количество электричества остается одинаковым». В августе он поместил два платиновых электрода в одну трубку и начал электролиз. В трубке стала собираться смесь водорода и кислорода. После отключения тока объем газов вдруг начал уменьшаться и вскоре газы полностью исчезли. Так была открыта способность платины вызывать соединение кислорода и водорода при обычных температурах.

10 и 17 января 1833 г. он докладывает Королевскому обществу результаты своей работы по установлению тождества различных видов электричества. Спустя пять месяцев, 20 июня, он знакомит своих коллег с предварительными результатами исследований по электрохимическому разложению. «Для одного и того же количества электричества,— говорит он,— сумма электрохимических действий есть также величина постоянная, т. е. она всегда эквивалентна стандартному химическому действию, основанному на обычном химическом сродстве».

Установление количественных соотношений при электролизе имело большие теоретические и практические последствия для науки. Оно имело и мировоззренческое значение. Все меряется мерой и числом, говорили древние. «Фарадей,— писал химик Дюма,— добавил к этой античной формуле новое: все вещества, какова бы ни была их

природа, вес, свойства, требуют одного и того же количества силы, чтобы связать или разорвать цепи, удерживающие их в соединении».

Эквиваленты

В середине 1833 г. Фарадей почти не отвлекался на решение других проблем. Электричеству принадлежит будущее, часто говорил он, то, над чем я работаю, важнее всего. 19 сентября он записал результаты опыта (запись № 732) и окинул взглядом результаты последних экспериментов.

Полностью, без всяких сомнений подтверждается ранее открытый закон: химическое действие электрического тока, то есть количество выделившихся веществ, прямо пропорционально силе тока и времени его прохождения, то есть количеству электричества. Этот первый закон электролиза позже был назван первым законом Фарадея. В формулировке закона как в капле воды отражалась «математичность» мышления Фарадея: достаточно было подставить вместо слов буквы, как тотчас получалось соответствующее уравнение.

Фарадея теперь занимало в электролизе другое. Электрический ток выделяет вещества и растворяет металлы, являющиеся частью химических соединений, растворы или расплавы которых подвергались электролизу. Состав же этих веществ и их количество в соединении точно известны. В любом соединении элементы содержатся в строго определенных весовых количествах, соответствующих их эквивалентам. Давно ли знаменитый немецкий философ Иммануил Кант не признавал химию наукой, так как в его время считалось невозможным подвергать математической обработке результаты химических реакций. Но еще при жизни Канта его соотечественник Карл Венцель и шведский ученый Торберн Бергман начали разрабатывать методы весового анализа веществ. Тогда же немецкий химик Иеремия Рихтер (1762—1807) в своей докторской диссертации «О применении математики в химии» продемонстрировал количественный состав различных веществ, а в 1793 г. на основе понятия эквивалента, введенного Кавендишем, вывел закон эквивалентов. Под эквивалентом понималось такое количество вещества, которое соединяется с одной частью другого. Количественными анализами соединений занимались и француз-

ские химики Жозеф Пруст, Клод Бертолле, Гей-Люссак.

Исходя из закона постоянства состава и полагая, что каждое качественно определенное вещество имеет точно определенный количественный состав, соотечественник Фарадея, преподаватель физики и математики из Манчестера Джон Дальтон (1766—1844) в 1803 г. установил один из основных законов химии — закон кратных отношений. Берцелиус показал, что и органические соединения подчиняются этому закону. Дальтон сделал первую попытку составить таблицу «атомных весов» элементов и сложных соединений. И снова Берцелиус продолжил его работу.

Найти числовые значения химических эквивалентов не трудно, если известен процентный состав данного вещества в соединении и эквивалент другого вещества. Так, если эквивалентный вес водорода принять за 1, то эквивалентный вес кислорода будет равен 8, меди — 32 и так далее. Химический эквивалент, таким образом, численно равен отношению атомного веса элемента к его валентности в данном соединении.

Что же происходит при разложении химических веществ электрическим током? Последние месяцы Фарадей посвятил количественному изучению продуктов электролиза воды, различных кислот, растворов солей и расплавов. Оказалось, что одно и то же количество электричества выделяет кислорода в 8 раз больше, чем водорода. Но такое соотношение равно соотношению химических эквивалентов водорода и кислорода. То же самое получалось и с другими соединениями и элементами. Весовой состав продуктов реакции Фарадей проверял в самых разнообразных условиях — менял концентрацию растворов, полярность, материал электродов. Результаты оставались неизменными: «химическое действие было вполне определенным».

Еще одну серию опытов ставит Фарадей — он исследует химические реакции в гальваническом элементе и доказывает, что количество электричества, получаемое от вольтова столба, соответствует эквивалентному количеству растворившегося в нем самом цинка. Из этого он заключает, что «электричество, которое разлагает определенное количество вещества, равно тому, которое выделяется при разложении того же количества вещества».

23 сентября он, наконец, записывает: «Числа, соответствующие весовым количествам вещества, в которых

они выделяются, надо назвать электрохимическими эквивалентами...» Он считает, что эти эквиваленты «совпадают с обычными химическими эквивалентами и тождественны им». Сейчас мы говорим — пропорциональны. Так, для ионов водорода, кислорода, хлора, олова, свинца, йода Фарадей устанавливает следующие значения электрохимических эквивалентов: 1, 8, 36, 58, 104, 125.

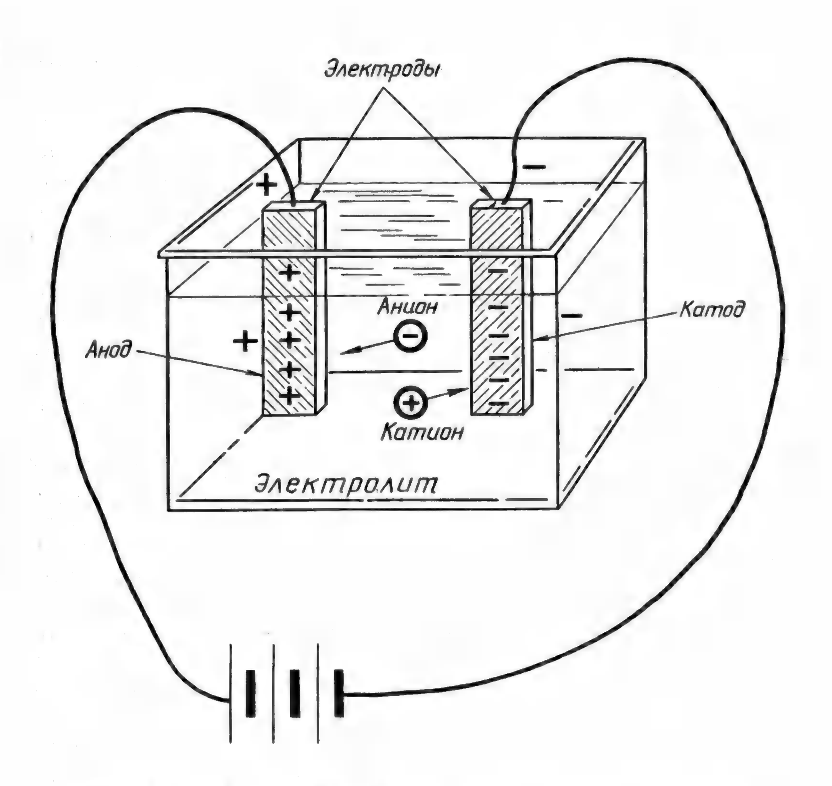
Фарадей в трудном положении: электростатическая единица заряда еще не установлена, и он не может назвать количество электричества, «соединенного с частицами или атомами материи». Поэтому за единицу электричества Фарадей вынужден принять «абсолютное количество электричества». Он понимает, что это достаточно большая величина. После сотен опытов он делает расчеты и устанавливает, что в одном гране (66,4 миллилитра) воды «содержится» столько электричества, сколько нужно, чтобы 800 тысяч раз зарядить его лейденскую батарею из 15 банок 30 оборотами машины, и что это количество равносильно «весьма мощной вспышке молнии». Это было все, что в то время он мог сказать об «абсолютном количестве электричества».

Он составляет таблицу электрохимических эквивалентов (называя ее «таблицей ионов») для 18 анионов и 36 катионов. Эти значения, считает он, «очень полезны для выяснения химического эквивалента или атомного веса вещества».

В январе 1834 г. он представляет Королевскому обществу свои работы по электролизу и делает о них доклады на трех заседаниях. Члены Общества поражены работоспособностью и талантом своего коллеги. Ведь, кажется, совсем недавно (не прошло и двух с половиной лет) мир узнал об открытии индукционного тока и «получении электричества из магнетизма». И вот новое открытие — законы электролиза!

Ученая переписка

Свои доклады Фарадей начинает с установления новой электрохимической терминологии. Надо сказать, что термины, которые сохранились и до наших дней, предварительно обсуждались с сорокалетним кембриджским профессором, философом и историком Реверендом Уэвеллом (1794—1866). Именно Уэвелл изобрел и ввел в обиход слово «ученый», заменив им слишком общее



Такой схемой Фарадей объяснял электролитический процесс

понятие «философ». Философы остались философами, а люди, работающие в науке, стали учеными. Ученых также называли «физиками». Но слово «физисист» с тремя свистящими не нравилось ни Фарадею, ни всем его коллегам. И все с удовольствием приняли слово «ученый» («сайентист»).

Фарадей и Уэвелл в письмах обсуждают возможность новой терминологии и сами термины для названия элементов и деталей электрохимического процесса. Фарадей описывает явление, его физический смысл и механизм и предлагает новые термины. Уэвелл соглашается или предлагает свои варианты. В соответствии с традицией, утвердившейся еще в эпоху Возрождения, базой для терминов служат греческий и латынь.

Именно в этих обсуждениях и родился термин «электролиз», которым было предложено называть процесс хими-

ческого разложения вещества электрическим током (от греческих слов «электрон» — электричество и «лизис» — растворение). Вместо термина «полюс» вводится слово «электрод» (путь электричества), причем Фарадей предлагает различать электроды по полярности. Появляются катод (путь вниз, отрицательный электрод) и анод (путь вверх, положительный электрод). Вещество и раствор, подвергаемые электролизу, названы электролитом. Вещества, которые переносятся к аноду, получают название анионов (поднимающихся), а к катоду — катионов (опускающихся), их объединяет понятие «ионы» (идущие).

Терминология была принята; время показало, что названия выбраны удачно.

Начав работать, Фарадей непременно доводил работу до конца. Его девиз был: «работать, заканчивать, публиковать». Своими успехами в науке он обязан не только таланту, но и волевой целеустремленности. Когда его спросили, в чем секрет его успехов, он ответил: «Очень просто: я всю жизнь учился и работал, работал и учился».

С 1831 по 1855 г. он опубликовал тридцать серий своих «Экспериментальных исследований по электричеству», изложенных в форме кратких параграфов. Общее число параграфов достигло 3430. С именем Фарадея связаны целые три единицы измерения: фарада, служащая основной единицей измерения электрической мощности в Международной системе единиц; фарадей — внесистемная единица количества электричества, равная приблизительно $9{,}65 \cdot 10^4$ кулонам, то есть стольким кулонам, сколько кулонов/молей содержится в числе Фарадея, или постоянной Фарадея, численно равной количеству электричества, прохождение которого через электролит приводит к выделению на каждом из электродов одного моля вещества.

В научной литературе то и дело встречаются явление Фарадея, эффект Фарадея, закон Фарадея — Максвелла — Ленца, фарадизация, фарадметр.

Работам Фарадея суждено было стать важнейшим звеном в цепи событий, сделавших нашим достоянием технические достижения в области электричества и электрохимии. Если работы других ученых того времени представляли собой отдельные пики, то Фарадей воздвиг целые горные цепи из взаимосвязанных и очень важных работ.

На языке современных представлений об атомах и молекулах законы электролиза Фарадея можно сформулировать так:

1. Пропускание одного и того же электрического заряда через электролитическую ячейку всегда приводит к количественно одинаковому химическому превращению в данной реакции. Масса вещества, выделяемого на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенному через ячейку.

2. Для выделения на электроде одного моля вещества, которое в процессе электрохимической реакции приобретает или теряет один электрон, необходимо пропустить через ячейку 96 485 кулонов электричества.

Эти законы имели большое значение для развития теории строения материи: они указывали на существование «атомов» электричества, связанных с атомами вещества. Так как в них отражалась количественная связь между массой вещества, выделяемого при электролизе, и необходимым для этого количеством электричества, стало возможным количественно предсказать ход определенных электрохимических процессов и экспериментально определить эквивалентные массы химических элементов и их соединения. Исходя из эквивалентных масс веществ, можно рассчитать их молекулярные массы. Связав свои исследования электрических явлений с атомистическими представлениями в химии, Фарадей стал предвестником современного учения о строении атома.

Открытия Фарадея, результаты его титанической работы поражают воображение. Одной из самых поразительных работ Фарадея является исследование, проведенное им после одиннадцати с лишним тысяч экспериментов, которые он провел в течение всей своей научной жизни. Последняя запись в его лабораторном журнале сделана 12 марта 1862 г., когда Фарадею было семьдесят лет. Из нее следует, что ученый пытался установить, может ли пучок света преломляться в магнитном поле. Попытка не увенчалась успехом из-за ограниченных возможностей аппаратуры. Фарадей, однако, был уверен, что влияние магнетизма и электричества на свет должно существовать. Он оказался прав. Эффект этот обнаружил голландский физик Питер Зееман (1865—1945), за что и был в 1902 г. удостоен Нобелевской премии.

Главным направлением деятельности Фарадея было

изучение тайн природы, а не их использование, тем не менее трудно переоценить то значение, которое имели законы электролиза для практики. Возможность окисления и восстановления веществ электрическим током открыла широкие перспективы как для научных исследований, так и для химической и металлургической технологии. Еще при жизни Фарадея был изобретен гальванический элемент и началось использование гальванопластики, создан первый топливный элемент и изобретен свинцовый аккумулятор.

ГЛАВА 5. ИСТИННЫЕ ПРИЧИНЫ ЭДС

Удачный источник тока

После открытия законов электролиза стала ясно видна связь между возможностью получения электрического тока в гальваническом элементе и протеканием в нем химической реакции. Но каким образом должен быть собран источник тока, чтобы химическая реакция была использована рационально? Это было не совсем ясно. Опустив, например, в раствор серной кислоты два электрода, цинковый и медный, исследователь получал довольно мощный источник тока. Но ток от такого элемента быстро слабел, хотя химические реакции и продолжали идти.

Вскоре, однако, произошли два события, которые, как надеялись многие, должны были внести ясность в вопрос о стабильных источниках и об истинных причинах электродвижущей силы (ЭДС) таких элементов.

Английский ученый и изобретатель Джон Даниель (1790—1845) опубликовал в 1836 г. сообщение о том, что им создан стабильный медно-цинковый элемент. В то же самое время талантливый физик и электротехник Борис Семенович Якоби (1801—1874) изобрел гальванический элемент новой конструкции. Еще в 1834 г. Якоби, работая архитектором в Кёнигсберге, собрал первый электродвигатель «вращательного действия». Для него он хотел сделать устойчивый источник энергии и спустя два года нашел прекрасное решение. Об этом он сообщал в феврале 1837 г. в письме к Э. Х. Ленцу; письмо потом было зачитано на заседании Петербургской Академии наук.

Даниель предположил, что причиной нестабильности и неэкономичности упомянутого нами выше источника тока с опущенными в раствор серной кислоты цинковым и медным электродами является выделение водорода на медном электроде, и поместил этот электрод в раствор медного купороса. А цинковый так и оставался в серной

кислоте. Растворы он разделил пористой перегородкой.

Якоби также заметил, что «выделение водорода у медного электрода не только бесполезно, но и вредно». Кроме того, он установил, что цинк растворяется в кислоте, даже когда элемент не работает. Желание избежать всех этих неудобств привело Якоби к мысли о применении в элементе двух электролитов: у медного электрода — раствора сульфата меди, у цинкового — сульфата цинка.

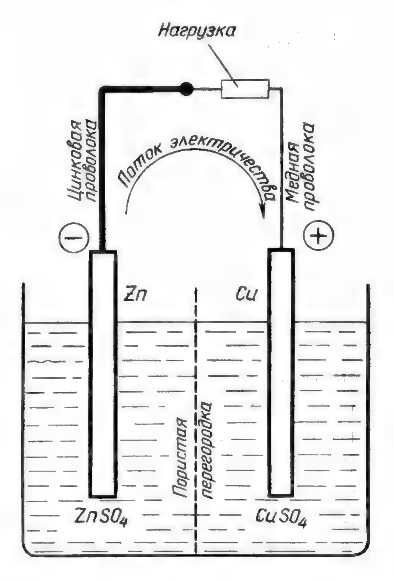


Схема элемента Даниеля — Якоби

Самое главное, что преследовал и чего добился Якоби, это то, что в процессе работы батареи изменялось только количество реагирующих веществ, но вид реакции не менялся. Это стало основным принципом при конструировании гальванических элементов для практики.

Оба, Даниель и Якоби, исходили из одного и того же, оба приняли серьезные меры к устранению главной помехи, но Якоби поступил решительнее своего английского собрата. Новый стабильно работающий электрохимический источник тока получил впоследствии название элемента Даниеля — Якоби. Это был сосуд, разделенный пористой перегородкой. В одном отделении медный электрод находился в растворе медного купороса, в другом цинковый — в растворе сульфата цинка. Сульфат цинка не взаимодействует с цинком, а сульфат меди — с медью. При замыкании цепи элемента электрический ток шел от цинкового электрода к медному.

Через некоторое время медный электрод становился тяжелее, а цинковый — легче. Атом цинка отдавал иону меди свои заряды и переходил в раствор в виде иона, а ион меди, получив заряды, превращался в металлическую медь. Но явления ионизации цинка и выделения меди были пространственно разделены, заряды передавались через внешнюю цепь.

Элемент Даниеля — Якоби давал постоянное напря-

жение — почти ровно один вольт. Поэтому он нашел широкое применение в практике электрохимических исследований. Русский электрохимик А. С. Савельев, работавший вместе с Ленцем, сказал, что это изобретение «надобно поставить в ряду самых важных открытий в области гальванизма». Работа элемента Даниеля — Якоби показала, что энергетическим источником действия вольтова столба являются химические процессы. Подтвердилась мысль, ранее высказанная Риттером, Дэви, Берцелиусом, Петровым, Фарадеем, что гальванический процесс — это процесс химический. Но окончательным этот вывод мог стать лишь после того, как был открыт и утвердился в науке закон сохранения энергии.

Затворник из Нью-Хейвена

В июле 1840 г. судно, на котором служил врачом Роберт Майер (1814—1878), стояло у острова Ява. Одному матросу надо было сделать операцию, и Майер был поражен, увидев, как светла у того венозная кровь. Неужели он задел артерию? Нет! Потом ему сказали, что у экватора венозная кровь всегда светлее, чем в северных широтах. И его осенило: в жарком климате для поддержания нормальной температуры тела должно сгорать (окисляться) в организме меньше пищи, чем в холодных странах. Он установил также, что количество сгораемых продуктов в организме при выполнении работы возрастает с увеличением ее объема. Сопоставив два этих явления, Майер сделал гениальный вывод: так как и теплота и работа могут быть получены за счет химических реакций, то они могут превращаться друг в друга. Спустя два года он вычислил механический эквивалент теплоты.

Вскоре ту же идею выдвинули англичанин Джеймс Джоуль (1818—1889) и молодой немецкий физиолог и физик Герман Гельмгольц (1821—1894). Подход к идее сохранения и превращения энергии у каждого был различным. Если Майера поразила связь количества необходимой организму пищи с его температурой и работой, то Джоуля привели к этой идее опыты, которые он ставил, чтобы определить, может ли изобретенный им электрический двигатель стать практическим источником работы, получая энергию от батареи, где расходовался дорогой цинк. При решении этой задачи Джоуль пользовался весьма большими токами и заметил, что проводники сильно

нагревались. Он понимал, что часть тока тратится на нагревание, и решил выяснить, что же нужно сделать, чтобы эти потери были наименьшими. Решение технической задачи привело его, таким образом, к открытию закона: «количество образующейся теплоты пропорционально квадрату силы тока, сопротивлению в цепи и времени протекания тока».

Нужно сказать, что, несмотря на такую четкую формулировку и превосходное экспериментальное обоснование, сообщение Джоуля на заседании Королевского общества ни на кого почти не произвело особого впечатления и, возможно, не было бы оценено по достоинству, если бы не один молодой человек, который своими дельными замечаниями возбудил у публики интерес к идее Джоуля. Это был Уильям Томсон, в будущем один из крупнейших физиков мира. Юноша этот оказался настолько прозорливым, что, несмотря на ряд несовпадений в измерениях Джоуля, усмотрел в его сообщении новый важный закон. Когда немного позже, в 1844 г., свои результаты опубликовал выдающийся физик-экспериментатор, преемник В. В. Петрова, русский академик Эмилий Христианович Ленц (1804—1865), в этом уже никто не сомневался. Закон теплового действия тока вошел в физику как закон Джоуля — Ленца.

Джоуль считал, что вся теплота в цепи электрического тока должна рассматриваться как результат химического процесса. Он предполагал, что ток только одно и делает, что отводит теплоту от места реакции и выделяет ее в цепи. Пользуясь законом Джоуля-Ленца, Гельмгольц показал, что вся теплота электрической цепи равна произведению напряжения на прошедшее количество электричества, а если учесть и законы Фарадея, можно сказать: ЭДС гальванического элемента пропорциональна тепловому эффекту химической реакции в элементе.

Вернемся теперь к юному Уильяму Томсону. В десятилетнем возрасте Томсон уже поступил в университет, а в двадцать был известен как автор оригинальных научных работ. В двадцать два профессор Томсон, позже известный как лорд Кельвин (1824—1907), разносторонний ученый, давший одну из формулировок второго начала термодинамики, предложивший абсолютную шкалу температур, открывший ряд эффектов, носящих его имя, автор ряда приборов, был уже членом Лондонского Королевского общества.

Воспользовавшись током от элемента Даниеля — Якоби, он привел в действие простейший электрический двигатель и вычислил его работу. С помощью механического эквивалента теплоты он перевел эту механическую работу в калории и обнаружил, что рассчитанная величина теплоты полностью совпадает с теплотой реакции, протекающей в гальваническом элементе. Стало ясно, что ЭДС элемента пропорциональна тепловому эффекту происходящей в нем реакции. Этот факт воспринимался как следствие закона сохранения энергии.

В этот период открытия законов термодинамики казалось, что все явления природы в целом могут быть объяснены простыми наблюдениями над механической энергией и работой.

Работы Александра Беккереля (1820—1891) тоже показывали, что электродвижущая сила цепи эквивалентна соответствующему ей химическому действию. Однако применение подобных же расчетов к другим элементам через некоторое время показало, что не вся химическая энергия переходит в гальваническую.

В 1900 г. в Нью-Йоркском университете было построено специальное здание с длинным узким залом — галерея славы великих американцев. В зале между колонн установлены бронзовые мемориальные доски и скульптурные бюсты великих сынов Америки. Там можно увидеть бюст Франклина, бюст Фултона, изобретателя парохода, бюст изобретателя телеграфа Морзе, конструктора первой хлопкоочистительной машины Уитни, писателей Купера, По, Твена. Знаменитости уготовано место в этой галерее не раньше чем через 25 лет после смерти. Тем не менее бюст величайшего после Франклина ученого США Джозайи Гиббса (1839—1903) был установлен там почти через полвека после его смерти. Может быть, это объясняется тем, что работы Гиббса отличаются исключительно сложной внешней формой, которая у теоретиков даже вошла в поговорку. Но под этой формой таится такое богатство идей и глубоких обобщений, что даже в наши дни труды Гиббса продолжают служить источником новых исследований.

Вся жизнь Гиббса была связана с его родным городом Нью-Хейвеном (штат Коннектикут). Однажды, правда, он отправился на три года в Европу, чтобы послушать лекции виднейших физиков в Париже, Берлине, Гейдельберге. Все же остальное время, целых шестьдесят лет, он прожил

в одном и том же доме, рядом со школой и колледжем, где и учился, рядом с университетом, где он работал, и поблизости от кладбища, где он был потом похоронен. В истории науки найдется немного таких домоседов. Во второй половине 70-х годов он предложил метод, согласно которому изучение термодинамического процесса сводилось к изучению некоторых общих фукций — термодинамических потенциалов. Для решения любой термодинамической задачи достаточно было знать химические потенциалы системы. Метод термодинамических потенциалов, дополненный статистической механикой, позволял решать любые задачи, относящиеся к области термодинамического равновесия. Применимость его затруднялась иногда только сложными вычислительными операциями.

Свой выдающийся труд Гиббс опубликовал в 1878 г. в местном научном журнале, о существовании которого мало кто подозревал. Только спустя четырнадцать лет его напечатали в Европе, и перед учеными открылся исключительный по своей мощи теоретический аппарат, созданный Гиббсом. В 1901 г. Лондонское Королевское общество наградило его медалью Коплея, наиболее почетной наградой до учреждения Нобелевской премии. Медаль Коплея в свое время получили Вольта, Дэви, Фарадей, Гельмгольц, Менделеев, Мечников, Павлов. Гиббс вошел в историю как создатель термодинамической теории физико-химического равновесия. Формула, связывающая работу и тепловой эффект химической реакции, была им получена наряду со многими другими результатами чрезвычайно обширного исследования по химической термодинамике и статистической механике.

Выкладки Вальтера Нернста

В 1882 г. независимо от Гиббса точно такое же уравнение вывел один из крупнейших естествоиспытателей XIX в. Герман Гельмгольц. В молодые годы, работая военным хирургом (почти как Роберт Майер, который тоже делал хирургические операции), он сформулировал и математически обосновал закон сохранения энергии. Спустя год он изобрел глазное зеркало (офтальмоскоп) и впервые как следует разглядел сетчатку. Он измерил скорость прохождения нервного импульса и выполнил ряд фундаментальных работ в физиологии и гидродинамике.

Выведенное им уравнение (уравнение Гиббса — Гельмгольца) связывало электрическую и химическую энергию: максимальная работа гальванического элемента состоит из теплового эффекта химической реакции и зависит от абсолютной температуры. У второго члена уравнения стоит коэффициент *К*, показывающий изменение ЭДС элемента от температуры. Если *К* равен нулю, то электрическая работа равна тепловому эффекту реакции. По случайному совпадению это реализовалось в элементе Даниеля — Якоби, с которого началось изучение термодинамики гальванических элементов. Для многих других элементов, к удивлению ученых, такого равенства не получалось. Совершаемая большинством элементов работа меньше теплового эффекта: часть тепла выделяется и температура элемента поэтому повышается. Это значит, что коэффициент в уравнении Гиббса — Гельмгольца отрицателен. Впоследствии было показано, что могут существовать электрохимические системы, работа которых создается за счет тепла окружающей среды, тогда коэффициент в уравнении бывает положителен.

Для химии эта теория имеет большое значение. Тепловой эффект некоторых реакций трудно определить экспериментально, иногда невозможно. Тогда и прибегают к уравнению Гиббса — Гельмгольца: измеряют ЭДС такой системы при различных температурах и рассчитывают эффект реакции.

В соответствии с химической теорией возникновения электродвижущей силы на электродах гальванического элемента должна устанавливаться разность потенциалов, величина которой зависит от материала электрода. Это было ясно при сравнении ЭДС с рядом напряжения соответствующего металла. Кроме того, было ясно, что нужно затратить меньше работы, чтобы выделить ион из концентрированного раствора, чем из неконцентрированного. Иными словами, ЭДС элемента должна зависеть и от концентрации катионов в растворах у электродов.

Исследуя концентрационные цепи, составленные из одинаковых электродов и электролита, представляющего собой раствор какой-либо соли и имеющего различную концентрацию у одного и другого электрода, Гельмгольц пришел к выводу, что ЭДС такой цепи зависит от логарифма концентраций. Но из-за неразработанности теории растворов в то время ему не удалось определить коэффициенты перед логарифмом. Через десять с лишним

лет это сделал Вальтер Нернст (1864—1941), ученый с богатым воображением, обладавший, по словам Эйнштейна, «редкой объективностью, удачным пониманием наиболее важного, гениальной страстью к познанию неведомого».

Нернст понимал, что теплота реакции и электродвижущая силы не эквивалентны между собой, как утверждали некоторые ученые. Это понимание послужило ему отправной точкой для выяснения вопроса о месте возникновения электродвижущих сил и о причинах и механизме их возникновения. Он установил связь между подвижностью ионов и коэффициентом диффузии электролитов. Это стало основанием его теории электродвижущих сил. Сложные его выкладки сводились к следующему.

При погружении металла в раствор электролита катионы могут переходить из металла в раствор или из раствора в металл. В первом случае поверхность металла заряжается отрицательно, а во втором — положительно. Так приобретается потенциал. Далее, в любом гальваническом элементе имеются два различных электрода. Разность потенциалов этих электродов и представляет собой ЭДС гальванического элемента. Величина же потенциалов каждого электрода зависит от логарифма концентрации одноименных с материалом электрода катионов.

В науке часто бывает, что в разных концах Земли ученые почти одновременно добиваются сходных результатов. Так было в случае Джоуля и Ленца, Даниеля и Якоби, Гиббса и Гельмгольца. В 1890 г. русский ученый Владислав Александрович Тюрин независимо от Нернста вывел такое же, как и тот, уравнение, рассчитывая ЭДС для гальванического элемента, в котором в качестве электродов использовались растворы металлов в ртути — амальгамные электроды.

В этих работах химическая теория возникновения ЭДС гальванического элемента получила свое окончательное выражение.

Вальтер Нернст в 1920 г. получил Нобелевскую премию по химии. Он пользовался огромным авторитетом, был интересным и остроумным собеседником. Рассказывают, что, выйдя на пенсию, Нернст — автор третьего начала термодинамики — занялся разведением карпов. На вопрос, почему он разводит карпов, а не кур, например, он отвечал: «Нужно разводить животных, которые находятся в термодинамическом равновесии с окружающей

средой. Почему на свои деньги я должен отапливать вселенную?»

Установление источника энергии гальванического элемента еще не дает объяснения механизма возникновения ЭДС. По Нернсту, ЭДС гальванического элемента складывалась из скачков потенциалов на электродах вследствие перехода катионов из металла в раствор или обратно. Эта правильная, в сущности, концепция не учитывала, однако, собственно электродных потенциалов металлов. Время шло, появились точные методы определения потенциалов, и обнаружилось, что потенциал электрода, не имеющего заряда, все-таки имеет определенную величину, а не равен нулю, как это следовало из теории Нернста. Таким образом, и теория Нернста вошла в противоречие с опытом.

Этой проблемой занялся в 1916 г. молодой инженер металлургического завода в Одессе, впоследствии академик и один из крупнейших электрохимиков мира Александр Наумович Фрумкин (1895—1976). Он объединил казавшиеся непримиримыми идеи Вольты о тождестве ЭДС гальванической цепи с контактной разностью потенциалов на границе двух металлов и взгляды Нернста, согласно которым единственным источником ЭДС цепи являются потенциалы, возникающие на обоих электродах при переходе ионов металла из электрода в раствор и обратно. Молодой Фрумкин показал, что и в тех случаях, когда заряд электрода равен нулю, в электрохимической цепи сохраняется разность потенциалов, родственная контактному потенциалу Вольты.

После того как было накоплено достаточное количество экспериментальных данных в области электрохимии и физики металлов, Фрумкин и его сотрудники в 30—40-х годах внесли окончательную ясность в вопрос о механизме возникновения ЭДС гальванического элемента. Они доказали, что величина ЭДС элемента выражается через контактную разность потенциалов на границе двух металлов и сумму скачков потенциала на границе между электродом и раствором электролита. В то же время энергия гальванического элемента целиком определяется химической энергией процессов на границе между электродами и раствором электролита. По существу, как мы уже сказали, теория Фрумкина объединила в себе представления Вольты и Нернста. Нернст и Фрумкин не только установили связь между электродвижущей силой и составом

раствора, но представили процесс, протекающий в гальваническом элементе, как две независимые электродные реакции, из которых одна всегда связана с приобретением электрона (восстановление), а другая — с его отдачей (окисление).

Так, в сущности, сложились современные представления о термодинамике гальванических элементов и о механизме возникновения ЭДС при протекании химических процессов на электродах.

ГЛАВА 6. НЕТОРОПЛИВЫЕ ПУТЕШЕСТВЕННИКИ

Ток идет через растворы

«О странствовании ионов во время электролиза». Так романтично была названа работа И. Гитторфа, профессора Мюнстерского университета. Появилась эта работа не случайно.

В своих экспериментах по электролизу Даниель натолкнулся на явление, которому никак не мог дать объяснения. Пропуская ток через раствор сульфата меди между медными электродами, он считал, что в соответствии с теорией электролиза Гротгуса и законами Фарадея на аноде должно образовываться столько же соли, сколько ее разложилось на катоде. Однако, к его удивлению, все получалось не так. Даниель да и сам Фарадей считали, что у катионов и анионов скорости одинаковы. Из того же, что увидел Даниель, явствовало: ионы при электролизе движутся с неодинаковыми скоростями.

Это и решил изучить Иоганн Гитторф (1824—1914). Ему удалось выяснить, что анализ раствора около электродов до электролиза и после него, а также определение убыли катионов у анода и анионов у катода дает основание измерить относительную скорость движения ионов. Измерения показали, что катионы и анионы движутся с различной скоростью. Шесть лет своей жизни Гитторф посвятил определению относительных скоростей ионов многих солей, кислот и оснований. Доли общего количества электричества, переносимые каждым видом ионов, Гитторф назвал числами переноса. Разработанные им методы позволяют определить и скорости движения ионов, и строение солей. Задумавшись над чересчур высокими числами переноса у аниона йодистого калия, Гитторф предположил, что этот ион является комплексным. В дальнейшем это предположение подтвердилось.

Результаты, полученные Гитторфом, были прекрасны-

ми, но возникал вопрос, почему в растворе составные части молекул электролита, связанные, как правило, между собой сильным химическим сродством, расходятся в разные стороны к электродам даже при незначительной напряженности поля в электролите.

Стало ясно, что учение об электролизе не может развиваться без исследования причин появления ионов электролита в растворе. Сначала все были убеждены, что распад молекул на ионы происходит под действием электрической силы, которая преодолевает химическое сродство молекул. И хотя теория электропроводности Гротгуса была принята многими учеными, мысль его, что в растворе происходит самопроизводный обмен частиц, а следовательно, и разложение электролита без всякого действия тока, не была подтверждена и развита. К тому же многие исследования свидетельствовали о том, что соли, кислоты и основания, из которых образуются электролиты,— очень прочные и стойкие соединения, а при образовании их самих выделяется большое количество энергии. С другой стороны, если предположить, что разложение происходит под действием электрического тока, то это будет противоречить закону Фарадея, согласно которому все количество электроэнергии должно быть израсходовано на выделение продуктов электролиза у электродов. Возникал тупик.

В поисках выхода из него изучением причин появления катионов и анионов электролита в растворе занялись теоретики. За дело взялся один из создателей термодинамики и кинетической теории газов тридцатипятилетний профессор Цюрихского университета Рудольф Клаузиус (1822—1888), которому наука обязана понятием энтропии, столь популярным с середины нашего века, когда на авансцену выступила теория информации и кибернетика.

Клаузиус признал необоснованным предположение о состоянии раствора электролита, в котором положительная часть молекул прочно соединена с отрицательной, и предложил свою теорию, объясняющую причины появления ионов в растворе.

По Клаузиусу, при молекулярном тепловом движении, возрастающем с температурой, происходят столкновения молекул. Некоторые из этих ударов бывают настолько сильными, что одна или даже обе молекулы распадаются после столкновения на составные части, которые незначи-

тельное время остаются свободными, обеспечивая проводимость, а затем соединяются, образуя новую молекулу. В каждый момент времени известное число молекул в растворе распадается на ионы вполне самопроизвольно, без всякого тока, а известное число ионов собирается в молекулах, так что в конце концов при определенной температуре между этими процессами устанавливается подвижное равновесие.

Электрический ток же не разделяет молекулы на составные части, а только влияет на движение этих частиц, когда те пребывают в свободном состоянии. Проводимость, естественно, возрастает с температурой: чем выше температура, тем энергичнее движутся молекулы, тем больше происходит соударений и больше образуется свободных ионов.

Убедительно математически обоснованная теория Клаузиуса была превосходной. Но и на ее счет возникали некоторые сомнения. Так, с разбавлением растворов, как было известно, эквивалентная электропроводность возрастает, а по теории Клаузиуса разбавление, уменьшая вероятность столкновения молекул в электролите, должно, наоборот, ухудшать его электропроводность.

Казалось, что после открытия Ома не должно было оставаться никаких трудностей в измерении электропроводности или сопротивления растворов. И однако... Если электропроводность обычной проволоки и других проводников легко измерялась по тому сопротивлению, которое они оказывали постоянному току, то применение постоянного тока для измерения электропроводности растворов наталкивалось на серьезные препятствия. Измерение сопротивления ячейки осложнялось поляризацией электродов (отклонением потенциала электрода от равновесного значения при прохождении тока) и концентрационной поляризацией (изменением концентрации раствора у электродов).

Немецкий физик-экспериментатор Фридрих Кольрауш (1840—1910) предложил заменить постоянный ток переменным, который не оказывает никакого влияния на электролит, так как вещества, которые выделяются в один момент, в другой с изменением направления тока поглощаются. Взяв за основу известный мостик Уитстона для измерения сопротивления металлических проводников, он разработал для измерения сопротивления электролитов свой мостик, названный мостиком Кольрауша. Оказалось,

что предельная молекулярная электропроводность раствора электролита равна сумме подвижностей его ионов при бесконечном разбавлении. Из этих данных и данных Гитторфа получалось, что при одинаковой электродвижущей силе каждый ион перемещается со свойственной ему скоростью независимо от того, перемещаются ли в это время через жидкость другие ионы.

Метод Кольрауша стал применяться при анализе строения солей, кислот, оснований в растворах и в других исследованиях. Кольрауш показал также, что чистая вода (он перегонял ее в золотых сосудах по пятидесяти раз) обладает большим сопротивлением ввиду ничтожной диссоциации ее собственных частиц. Безводный хлористый водород также оказался плохим проводником, в то время как водный раствор соляной кислоты принадлежит к числу наиболее электропроводных электролитов. Можно ли объяснить столь различные свойства хлористого водорода, не допустив взаимодействия частиц хлористого водорода с водой?

Нерешенные проблемы, как это обычно бывает, возникали одна за другой. Существовали, например, экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что электролиз действительно начинается при минимальной электродвижущей силе, но вскоре останавливается. Чтобы он не прекращался, надо поддерживать в цепи ЭДС, иногда довольно значительную. Это стало предметом внимательного изучения.

В 1873 г. Гельмгольц высказал первые предположения, которые привели к весьма продуктивным результатам. Прежде всего он вывел из закона Фарадея важное следствие. Если для разложения эквивалентных количеств разных веществ необходимо всегда одно и то же количество электричества, значит, не происходит никакой затраты ЭДС на разложение электролита в растворе. А это, в свою очередь, значит, что в растворах ионы находятся до электролиза в свободном состоянии, электрический ток их только подхватывает и направляет к электродам. Выделяясь на электродах, ионы разряжаются и отдают все количество электричества, которое несли на себе.

Таким образом, предполагает Гельмгольц, ионы свободны и имеют электрический заряд, между ними существуют электрические силы, а разложение сводится лишь к тому, чтобы отнять у ионов их заряды. Иначе говоря, работа разложения тратится лишь на превращение ионов в

молекулы, на их перевод в нейтральное состояние. Именно в процессе этих рассуждений у Гельмгольца рождается мысль об электролитической диссоциации.

Для выхода героя все готово

После создания гальванического элемента Джону Даниелю пришла еще одна прекрасная мысль. Он догадался, наконец, какие они, эти ионы.

Законы электролиза предполагали, что два иона, происходящие от одной молекулы, обладают равными по величине и противоположными по знаку электрическими зарядами. Но что собой представляют эти ионы? Берцелиус считал, что электродвижущая сила «рвет» силы химического сродства, и при электролизе, например, сернокислого калия получается электроположительная частица K_2O^+ и отрицательная SO_3^-. Но если состав соли выразить, как K_2OSO_3 (а по Берцелиусу, он получается именно таким), то не понятно, почему тот же ток в одном случае в состоянии только разложить воду на водород и кислород, тогда как в другом он разлагает столько же воды и, кроме того, еще выделяет на аноде SO_3^- и на катоде K_2O^+. Допущение электролиза воды и одновременного разложения воды и соли на ангидрид и основание вело к противоречию с законами Фарадея.

В письме к Фарадею Даниель изложил свои соображения. Все придет в гармонию, писал он, если в солях содержащих кислород кислот, металл рассматривать в качестве одного иона, а кислотную группу — в качестве другого. Так, в растворе сернокислой меди $CuSO_4$ необходимо медь рассматривать как катион Cu^{2+}, а кислотную группу SO_4^{2-} — как анион. Когда электроды электролитической ячейки сделаны из платины или другого химически стойкого металла, в результате электролиза появляется анион, который соединяется с водой, образуя серную кислоту и кислород, который и выделяется. Если же анод сделан из меди или цинка, то анион соединяется с таким металлом и образуется либо сульфат меди $CuSO_4$, либо сульфат цинка $Zn SO_4$ соответственно.

Так, опираясь на количественные измерения продуктов электролиза, Даниель дал правильное объяснение состава анионов и катионов солей.

5 апреля 1881 г. в Лондоне в своей речи в память Фарадея Гельмгольц развил идею о свободных ионах, заря-

женных определенным количеством положительного или отрицательного электричества. Он подчеркнул, что каждая эквивалентная единица элементарного иона заряжена определенным, неделимым количеством электричества — «электрическим атомом».

Эта фарадеевская речь Гельмгольца идейно подготовила учение об электронах, она заставила химиков обратить внимание на исследование физиков и вспомнить электрохимическую теорию Берцелиуса, которую он выдвинул в 1811 г. и в которой присутствовало атомистическое представление об'электричестве. К этой же мысли склонялся и Фарадей. «Атомы тел, эквивалентные друг другу в отношении их обычного химического действия,— писал он,— содержат равные количества электричества, естественно связанного с ними». Концепция атомного строения электричества получила в работах Фарадея количественное подтверждение.

Казалось, в постоянном повторении одних и тех же понятий вроде «порций электричества» подразумевается именно атомное строение электричества. Но это было не так. Речь шла о свойстве материи заряжаться определенным количеством, а не о свойстве самого электричества.

Впрочем, исходя из законов Фарадея, доказать атомное строение электричества еще нельзя. Ведь Фарадей говорил о количестве электричества, которое переносится ионами во время электролиза. Отсюда как следствие вытекало, что ионы заряжаются лишь определенным количеством электричества. Как бы там ни было, но в 70—80-х годах XIX в. представления о структуре электрического заряда были весьма неопределенными. Тем не менее Максвелл в своих работах пришел к выводу, что «атомный заряд имеет постоянную величину», и назвал ее «молекулой электричества».

Но дальше великий физик не пошел. Он даже считал, что это в будущем окажется ненужным.

В 1871 г. идею электрического атомизма высказал немецкий физик Вильгельм Вебер (1804—1891). Он даже построил первую электронную модель атома. Вебер сказал: «При всеобщей распространенности электричества мы имеем право принять, что с каждым весовым атомом связан электрический атом».

В 1874 г. ирландский физик и математик Джордж Стоней (1826—1911), тоже основываясь на законах Фарадея, сделал логическое заключение о дискретности

единицы электричества. Он писал: «...я выражу закон Фарадея в следующих словах, которые придадут ему точность: «Каждой химической связи, которая разрывается в электролите, отвечает определенное и одинаковое во всех случаях электричество».

Но вопрос об атомном строении электричества по-настоящему поставил все-таки Гельмгольц. «...Если мы допускаем существование химических атомов,— говорил он в 1881 г.,— то мы принуждены заключить отсюда далее, что также и электричество, как положительное, так и отрицательное, разделяется на определенные элементарные количества, которые играют роль атомов электричества. Каждый ион, пока он передвигается в жидкости, должен быть соединен с одним эквивалентом электричества для каждого своего сродства. Только на пограничных поверхностях электродов может произойти разделение; если здесь действует достаточно большая электродвижущая сила, то ионы могут отдавать свое электричество и делаться электрически нейтральными».

Видоизменяя электрохимическую теорию Берцелиуса, Гельмгольц высказал идею о том, что атомы электричества должны входить в состав химических соединений. Это предположение подтверждалось тем, что при растворении электролиты распадаются на ионы.

Один историк науки писал о том времени так: «Сцена была вполне готова для драматического выхода всепобеждающего героя - электрона. Ни один драматург не мог бы превзойти природу в выборе более подходящего момента для того, чтобы ввести в действие своего главного актера».

В физике в это время произошли крупные события. В 1895 г. Конрад Рентген (1845—1923) открыл икс-лучи. Потом оказалось, что это излучение возникает при торможении электронов, испускаемых катодом, и их ударе об анод. При этом энергия электронов преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Спустя год Анри Беккерель (1852—1908) открыл радиоактивность — самопроизвольное изменение состава атомных ядер веществ, сопровождающееся, как установили впоследствии, испусканием элементарных частиц. Это открытие сыграло огромную роль в изучении строения атома.

Наконец, в конце века была открыта легчайшая из электрически заряженных частиц — электрон.

В 1897 г. английский физик, член Королевского об-

щества Джозеф Джон Томсон (1856—1940), исследуя отклонения катодных лучей в магнитном и электрическом полях, показал, что они представляют собой поток отрицательно заряженных частиц. Томсон измерил их удельный заряд. Он оказался равен $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ кулона, а масса частицы $0{,}9 \cdot 10^{-27}$ грамма, то есть приблизительно в 1837 раз меньше массы атома водорода. В 1906 г. Дж. Дж. Томсон был удостоен Нобелевской премии.

Выяснилось, что электрический ток в металлах — это поток электронов. Начала открываться природа электропроводности металлов. В растворах же все было по-другому.

Менделеев и Вант-Гофф

Здесь мы снова должны вернуться назад, в 1869 г., когда молодой петербургский химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) закончил свой первый вариант классификации химических элементов, составил знаменитую свою таблицу и написал статью «Опыт распределения элементов, основанного на атомном весе и сходстве».

Менделеев установил связь между массой атома и химическими свойствами соответствующего элемента и его соединений. Все известные в то время 63 элемента были расположены на лестнице, которую создала сама природа. Дмитрий Иванович первым понял, как должно было выглядеть это распределение: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединения элементов находятся в периодической зависимости... от величины атомных весов элементов».

Значительно позже было установлено, что порядковый номер элемента в периодической системе имеет реальный физический смысл и соответствует заряду атомного ядра, равному числу электронов в оболочке нейтрального атома.

Все современное учение о веществе, его строении и его эволюции в природе основывается на периодическом законе Менделеева.

За четыре года до своего гениального открытия Менделеев защитил докторскую диссертацию, которая называлась «Рассуждение о соединении спирта с водой». В противовес господствующим в то время представлениям о растворах как о механических системах Менделеев создал химическую, или, как он ее называл, гидратную, теорию

водных растворов. Исследуя сжатие водно-спиртовых растворов в зависимости от их состава, он объяснил его взаимодействием спирта с водой. Он пришел к выводу, что в растворе «ассоциированы частицы растворителя и его непрочно диссоциированного соединения с растворенным телом». В растворе при обычной температуре происходит образование и разрушение ассоциатов (соединений) частиц растворителя — гидратов — с частицами растворенного вещества.

Гидратная теория Менделеева стала одной из основ современной теории растворов и сыграла существенную роль в становлении электрохимии.

Менделеев считал необходимым сочетать химическую и физическую точки зрения на растворы. Этого же мнения держался и создатель физической теории растворов, один из основателей физической химии голландский химик Якоб Вант-Гофф (1852—1911). Это был гениальный ученый и обаятельный человек. Он обладал смелой творческой фантазией, поразительной энергией и несокрушимой логикой. 10 декабря 1901 г. в присутствии выдающихся ученых мира Я. Вант-Гоффу и К. Рентгену были вручены первые в истории Нобелевские премии. На другой день согласно правилам Нобелевского комитета награжденные выступали с сообщениями о своих научных достижениях. Рентген докладывал о свойствах открытых им лучей, а Вант-Гофф — о теории растворов.

Основываясь на изменении энергии растворов при смещении компонентов, Вант-Гофф теоретически вывел несколько законов: о повышении температуры замерзания и температуры кипения, о понижении давления пара растворителя над раствором и осмотическом давлении растворов.

Еще в 1748 г. французский ученый Жан Нолле открыл явление осмоса. Он обнаружил, что в емкости со спиртом, плотно закрытой пленкой из свиного мочевого пузыря, если ее поставить в воду, через некоторое время повышается давление, что обнаруживается по вздутию пузыря. Нолле считал, что давление создается водой, так как перегородка пропускает молекулы воды, но не пропускает молекулы спирта.

Спустя почти два столетия немецкий физиолог растений Вильгельм Пфеффер (1845—1920) провел очень точные измерения зависимости осмотического давления раствора от его концентрации. Оперируя его данными, Вант-

Гофф провел многие вечера за расчетами осмотического давления. Постепенно ему открылось, что законы осмотического давления идентичны газовым законам. Но все оказалось не так просто: лишь для сахарных растворов и других неэлектролитов можно было рассчитать осмотическое давление по уравнению, которое было схоже с уравнением Клапейрона—Клаузиуса для газов. Для растворов же солей, кислот, оснований, словом, для электролитов, расчетные значения давления получались ниже тех, что показывали опыты. Вант-Гофф преодолел это затруднение, введя в свое уравнение коэффициент больше единицы. С уменьшением концентрации любого электролита коэффициент увеличивался и приближался к целому числу. Нужно понять физическую сущность явления, думал он, и тогда все станет ясно. Догадка была найдена неожиданно.

Сомнения профессора Клеве

Молодой швед Сванте Аррениус (1859—1927), только-только окончивший университет в Упсале, стремясь разработать метод определения молекулярного веса растворенных веществ, провел изучение электропроводности сильно разбавленных электролитов. Он проделал огромное количество опытов с сорока пятью различными соединениями при различных степенях разбавления.

Весной 1883 г. он решил, что экспериментов проведено достаточно, пора их как следует осмыслить. Он установил относительное нарастание электропроводности раствора с уменьшением концентрации электролита и предположил, что электролиты самопроизвольно диссоциируют на свободные заряженные ионы. «Эта мысль явилась у меня в ночь на 17 мая 1883 г., и я не мог спать, пока не разрешил до конца всей проблемы»,— вспоминал он впоследствии.

Через год он защищал докторскую диссертацию на тему «Исследование гальванической проводимости электролитов». Диссертация была принята с неодобрением. Упсальским профессорам казалось невероятным, что в водном растворе хлорида натрия существуют диссоциированные ионы хлора и натрия, не обнаруживая своих свойств. Степень доктора философии (нечто вроде нашего кандидата наук) все-таки была присуждена Аррениусу, но доцентом его не взяли.

Тогда молодой ученый направил письма со своей ста-

тьей о проводимости электролитов Клаузиусу в Бонн, Вант-Гоффу в Амстердам и Оствальду в Ригу.

«То, что было написано в этой работе, настолько отличалось от привычного и известного, что я сначала был склонен все это целиком принять за бессмыслицу. Но затем я обнаружил там несколько вычислений, хорошо совпадающих с результатами, к которым я пришел совсем другим путем... Большая проблема сродства, которой я предполагал посвятить почти всю свою жизнь, была разрешена»,— вспоминал Вильгельм Оствальд (1853—1932) о том июньском дне 1884 г., когда он впервые узнал имя Сванте Аррениуса.

Идея Аррениуса о диссоциации была замечательна. Вант-Гофф и Оствальд считали, что новая теория станет основой в изучении свойств растворов. Вант-Гофф написал обстоятельное письмо Аррениусу, в котором выразил ему поддержку и привел свои данные, подтверждающие теорию электролитической диссоциации. Чтобы обсудить теорию, Оствальд навестил и Вант-Гоффа, и Аррениуса. Прибытие известного ученого в Упсалу повергло в некоторое смущение местных профессоров, и Аррениусу предоставили доцентуру...

Тем не менее один из них, учитель Аррениуса Пьер Теодор Клеве (1840—1905), открывший тулий и гольмий, с ужасом спрашивал Оствальда, указывая на стакан с водным раствором хлористого калия: «Но ведь это бессмыслица допустить вместе с Аррениусом, что в растворенном хлористом калии хлор и калий отделены друг от друга». И когда Оствальд ответил утвердительно, Клеве бросил на него взгляд, выражавший искреннее сомнение в том, что собеседник разбирается в химии.

Настойчивость Аррениуса и поддержка со стороны Оствальда и Вант-Гоффа мало-помалу преодолевали предубеждение сторонников привычных взглядов. Спустя некоторое время теория Аррениуса получила такое экспериментальное подтверждение, которого было уже достаточно, чтобы сломить любое сопротивление.

Особенно большую роль в распространении и утверждении теории электролитической диссоциации сыграл Вильгельм Оствальд. Родился он в Риге, в семье бондаря, выходца из Германии. Учился в университете в Дерпте (ныне Тарту), а вскоре после окончания университета стал преподавать химию в Рижском политехническом институте.

Жизнь этого необыкновенно одаренного человека была наполнена творчеством и борьбой. Это был неиссякаемый источник новых идей. О нем говорили: «Потолкуй с Оствальдом полчаса, и ты будешь иметь работу на полгода». Из его лаборатории вышло семьдесят профессоров.

Оствальд обнаружил зависимость между электропроводностью растворов кислот и степенью их электролитической диссоциации и нашел закономерность, связывающую степень диссоциации электролита с концентрацией,— так называемый закон разбавления.

В 1887 г. Оствальд, Аррениус и Вант-Гофф основали «Журнал физической химии», главным редактором стал Оствальд. Он же был избран первым президентом электрохимического общества, которое было организовано в 1894 г. по инициативе Оствальда и Нернста. Нобелевская премия по химии, которую он получил в 1909 г., достойно увенчала его исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций.

Как уже говорилось, теория электролитической диссоциации предполагала, что растворы электролитов содержат главным образом свободные ионы, а часть вещества в растворе находится в виде молекул. Доля распавшихся на ионы молекул растворенного вещества получила название степени диссоциации. Данные, подтверждающие эту теорию, накапливались с каждым годом. На ее основе Аррениус установил смысл загадочного коэффициента Вант-Гоффа. Ему стало ясно, что отклонения электролитов в водном растворе от осмотического закона Вант-Гоффа и закона Рауля о понижении точки замерзания как раз и служат доказательством распада веществ на ионы. Подобно молекулам, ионы понижают точку замерзания растворителя. При делении величины понижения температуры замерзания электролита на постоянную растворителя получается коэффициент Вант-Гоффа. Так была решена еще одна загадка электролитов.

Аррениус связал со свойствами ионов и растворителя и электропроводность: она тем меньше, чем больше размер ионов и чем больше молекулярный вес растворителя. За разработку теории электролитической диссоциации, оказавшейся исключительно плодотворной для науки, получил Нобелевскую премию и он. Было это в 1903 г., когда Аррениусу исполнилось 44 года. Последующие его экспериментальные исследования были почти все посвящены доказательству теории. Аррениус написал много

популярных работ, лаконичных и глубоко содержательных («Курс теоретической электрохимии», «Химия и современная жизнь» и др.).

В нем удивительно гармонично сочетались серьезность и остроумие. Он рано начал полнеть и шутил по этому поводу, рассказывая, как однажды на одном конгрессе в Берлине он пришел в отель на вечерний раут. Он разделся в гардеробе и хотел пройти в зал к своим коллегам. Гардеробщик остановил его: «Вы идете не туда, корпорация мясников заседает рядом».

В 1891 г. в Московском университете была защищена докторская диссертация «Современная теория растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии». Защищал ее тридцатичетырехлетний химик Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942), ученик В. В. Марковникова, А. М. Бутлерова и Аррениуса, у которого он перед тем проработал год. Каблуков внес существенное усовершенствование в теорию электролитической диссоциации.

В те же годы многие химики, а не одни лишь профессора в Упсале высказывали возражения против теории Аррениуса. Она не давала ясного ответа, почему молекулы распадаются на ионы, каков механизм их образования. Это смущало Д. И. Менделеева и Н. Н. Бекетова, и они новую теорию не признавали. Противниками теории электролитической диссоциации были почти все французские химики во главе с Бертло, в Германии — Траубе и Видеман, в Ирландии — Фитцжеральд. Некоторые даже считали, что теорию электролитической диссоциации ждет судьба флогистона.

«Я никогда не забуду,— вспоминал Каблуков,— те горячие споры, которые происходили по поводу теории электролитической диссоциации в нашем химическом отделении Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, а также во время съездов русских естествоиспытателей и врачей. В этих прениях принимали участие такие видные представители русской науки, как академик Н. Н. Бекетов, мой учитель В. В. Марковников, профессор Казанского университета Ф. М. Флавицкий...» Добавим к этому имена Д. П. Коновалова и И. Ф. Шредера, много сделавших для развития теории растворов.

Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929), испытавший счастливое влияние Менделеева и Бутлерова, был и блестящим организатором, и талантливым ученым. Его

деятельность в качестве товарища министра торговли и промышленности, а также ректора Горного института в Петербурге снискала ему огромное уважение у соотечественников. Оппонентом как магистерской, так и докторской диссертаций у Коновалова был сам Менделеев. Коновалов полагал, что между химическими соединениями и растворами нет границы. Одной только физической стороной явления не исчерпываются свойства растворов, утверждал другой крупный русский ученый Иван Федорович Шредер (1858—1918). Возражения, сделанные Менделеевым и его коллегами сторонникам теории электролитической диссоциации, оказались во многом справедливыми и были учтены при дальнейшем исследовании растворов.

В своей докторской диссертации Каблуков сделал блистательное дополнение к теории электролитической диссоциации. Он ввел представление о взаимодействии ионов с молекулами растворителя. В молекуле между ионами существуют силы притяжения. Как только молекула попадает в воду, около каждого иона за счет электрического взаимодействия начинают группироваться диполи воды. Это ослабляет силы притяжения между ионами, и энергии молекулярного движения оказывается в конце концов достаточно для того, чтобы отделить ионы друг от друга. Молекула приобретает ионизированную структуру. Процесс этот получил название гидратации ионов. Сам Каблуков писал так: «Молекулы воды, можно сказать, вторглись внутрь молекулы хлористого водорода, расшатали связь между атомами хлора и водорода настолько, что приобрели такую же свободу движения, которой обладают молекулы сахара в водном растворе... Вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации».

Таким образом, химическое взаимодействие — вот причина распада молекул, причина диссоциации электролитов. Каблуков тем самым сделал необходимое дополнение к теории Аррениуса: диссоциация на ионы — следствие химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. В теорию растворов был сделан крупнейший вклад.

Столь же весомый вклад в теорию растворов внес другой русский химик Владимир Александрович Кистяковский (1865—1952). Независимо от Каблукова он ввел в науку представление о сольватации ионов, которое и

послужило основой для объединения химической теории растворов Менделеева с физической теорией растворов Вант-Гоффа — Аррениуса. «Откуда берется огромная энергия, долженствующая способствовать разложению электролитов на ионы? — говорил Кистяковский.— Если принять теорию Аррениуса так, как она сформулирована ее основателем, то ей неоткуда взяться». Ответ на заданный им же самим вопрос Кистяковский дал исчерпывающий.

Научная деятельность Кистяковского была обширной и разносторонней. Он основал Институт физической химии АН СССР, его работы в области коллоидной химии и электрохимии стали классическими, поставленные им проблемы развиваются и в настоящее время.

Теория растворов

Растворы играют огромную роль в органической и неорганической природе. Важна их роль в геологии, гидрографии. В клетках растений и животных, в тканях организмов содержатся различные растворы. Вот почему можно ожидать интересных и важных открытий от приложения теории электрической диссоциации (с учетом сольватации как причины распада молекул) к различным отраслям знаний. Так считали в начале века все передовые ученые. Когда первое увлечение теорией электролитической диссоциации улеглось, наступило время более спокойного рассмотрения полученных данных и выдвинутых гипотез. Оказалось, что в своем первоначальном виде теория Аррениуса вполне применима только к сильно разбавленным растворам веществ с низкой степенью диссоциации, так называемым слабым электролитам, примером которых может служить водный раствор уксусной кислоты. Было установлено, что почти все соли, большинство неорганических кислот и оснований относятся к сильным электролитам: в разбавленных растворах они полностью диссоциируют на ионы. Тогда возникло предположение, что отклонения от теории обусловлены тем, что в этом случае ионы могут взаимодействовать не только при соударении, но и за счет электростатических сил.

Инициатива в решении проблемы перешла к теоретикам, среди которых следует в первую очередь назвать крупного физика, специалиста по квантовой теории твердого тела Петера Дебая (1884—1966). В послед-

ние годы жизни Дебай работал в Корнельском университете в США. Иностранный член АН СССР, в 1936 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии за открытие дипольных моментов. В его честь единица дипольного момента молекул была названа дебай. Еще в бытность свою в Цюрихском политехникуме в 20-х годах Дебай совместно с немецким физиком-теоретиком Эрихом Хюккелем (1896—1980) разработал теорию сильных электролитов, которая учитывала электростатические взаимодействия между ионами.

Смысл теории сводился к следующему. В растворе электролита катионы и анионы взаимно притягиваются. В результате такого электростатического притяжения вблизи катиона будут чаще и дольше находиться анионы, а вблизи аниона — катионы. Таким образом, вокруг каждого иона возникнет ионная атмосфера противоположного знака. Ее радиус зависит от заряда и радиуса иона, разбавления раствора, температуры и других факторов. В свою очередь, ион, являющийся центральным для своей ионной атмосферы, войдет в состав ионных атмосфер других ионов. Если внешнего электрического поля нет, ионы со своими атмосферами подпадут под влияние теплового движения и электростатического взаимодействия друг с другом. При наложении же внешнего поля начнется направленное перемещение ионов со своей атмосферой к электродам. Двигаясь к электроду, каждый ион пройдет через ионную атмосферу другого иона, движущегося ему навстречу.

Дебаю и Хюккелю удалось вывести весьма сложные и точные формулы для количественного расчета действия межионных сил. Правильность их теории для сильно разбавленных электролитов вскоре подтвердилась работами по измерению электропроводности. Однако на концентрированные растворы эта теория распространялась с трудом. Эту трудность устранил химик и физик Ларс Онсагер (1903—1976), выходец из Норвегии, работавший в США, лауреат Нобелевской премии 1968 г. Он ввел в теорию Дебая — Хюккеля поправку, которая показала, что прямолинейность поступательного движения ионов нарушается их тепловым движением.

Как бы логична ни была теория, предположение о существовании ионных атмосфер вокруг ионов электролита нуждалось в прямом экспериментальном подтверждении. Немецкий физик Макс Вин (1866—1938) стал изучать

движение ионов в очень сильных полях, при которых ион должен двигаться настолько быстро, что ионная атмосфера образоваться вокруг него просто не успеет. Вин обнаружил, что электропроводность электролитов не подчиняется закону Ома при больших разностях потенциала. Она, как выяснилось, всегда увеличивается в сильных полях, причем увеличение зависит от концентрации, валентности иона и других свойств.

Новые представления о природе сильных электролитов завоевывали свое место в науке в острой борьбе мнений, в горячих научных дебатах. В сентябре 1931 г. в Кембридже состоялся ежегодный (сотый) съезд Британской ассоциации для преуспевания наук. Химики из разных стран обсуждали животрепещущие научные вопросы. Председатель сделал доклад «Майкл Фарадей и теория электролитической проводимости», в котором дал краткий обзор выдающихся исследований по электропроводности растворов, проведенных с 1831 г. Развернулась дискуссия. Обсуждалось влияние частоты тока на электропроводность, влияние среды на растворимость, приложение статистической механики к теории растворов и так далее. Страсти накалялись: как выяснилось, были получены данные, которые предполагали необходимость введения в теоретические уравнения различных эмпирических констант.

Все понимали, что хотя к этому времени все основные вопросы, возникшие в связи с изобретением вольтова столба и открытием законов электролиза, решены, этого еще недостаточно для успешного применения электрохимии в различных областях промышленности.

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Двойной слой

Кольрауш и не предполагал, что натолкнется на эту особенность системы раствор — электрод. Методично измеряя электропроводность растворов, он в 1878 г. обнаружил, что граница между электродом и раствором ведет себя по отношению к переменному току, подобно электрическому конденсатору большой емкости. Это было удивительно. Чтобы как-то объяснить это, Кольрауш предположил, что при пропускании переменного тока на электроде образуется не видимая глазом газовая пленка из выделяющегося кислорода и водорода. И ведет она себя как некий изолятор, разделяющий заряды электрода и заряды ионов раствора. В результате образуется конденсатор большой емкости.

С тех пор граница электрод — раствор приковала к себе пристальное внимание исследователей: ведь именно в этой зоне происходят все события, связывающие между собой химические и электрические явления. В этом тончайшем загадочном слое протекают основные процессы, которые приводят к электрохимическим реакциям: при наложении тока — к электролизу, а при соответствующем выборе электродов и электролита — наоборот, к выработке тока.

Спустя некоторое время выяснилось, что никакой изолирующей газовой пленки на электродах нет. Это еще более усилило интерес к этой границе.

Как она устроена? Еще в 50-х годах прошлого столетия Георг Квинке для объяснения механизма только что открытого им так называемого потенциала протекания высказал гипотезу двойного слоя. Она оказалась весьма плодотворной в различных областях знаний. В 1881 г. Гельмгольц, исследуя поляризацию, то есть сдвиг потенциала электрода под действием тока, предположил, что на границе электрод — раствор образуется двойной элект-

рический слой зарядов: один — на металле, другой в виде ионов — у поверхности электрода.

Механизм образования этого слоя таков. При погружении металла в раствор его соли в зависимости от концентрации раствора одинаково возможен как переход ионов металла из кристаллической решетки металла в раствор, так и обратный процесс. И в том и в другом случае на электроде образуется либо избыток, либо недостаток электронов. В связи с этим к электроду притягиваются те или иные ионы. Так на границе электрода с раствором образуются два слоя противоположных зарядов: один на самом электроде, другой в растворе, в непосредственной близости от электрода.

Заряд на электроде может возникать и за счет внешнего источника тока. Тогда на одном электроде образуется избыток отрицательных зарядов, и около него располагаются катионы раствора, а на другом электроде — избыток положительных зарядов, и около него располагаются анионы. В любом случае на границе между электродом и раствором всегда образуется двойной электрический слой.

Ионы, однако, имеют вполне определенный радиус, а раз так, то их электрические центры могут подойти к поверхности электрода только на расстояние этого радиуса, от которого и зависит толщина слоя (называют его плотным слоем, а его границу в честь автора первой теории двойного электрического слоя — плоскостью Гельмгольца). Образовавшийся плоский конденсатор необычен. Расстояние между его «обкладками» равно радиусу ионов, то есть стомиллионным долям сантиметра. Если разность потенциалов равна одному вольту, то напряженность электрического тока достигает при этом миллиона вольт на сантиметр. Это очень высокая напряженность. Даже в мощных электростатических ускорителях заряженных частиц она гораздо меньше. Естественно предположить, что при такой высокой напряженности электрического поля реакционная способность веществ изменяется, изменяются вообще химические свойства вещества. На катоде такие поля способны извлечь электроны из металлов и вызвать нейтрализацию катионов. А на аноде они обусловливают начальный акт растворения — переход металла из кристаллической решетки в двойной слой в виде ионов.

В природе не существует абсолютно простых, элементарных объектов, у каждого бесконечное множество

различных свойств, сложная внутренняя структура. На каждом новом этапе исследования наши представления о структуре любого объекта могут весьма отличаться от тех, которые были известны раньше. То же произошло и с представлениями о двойном электрическом слое.

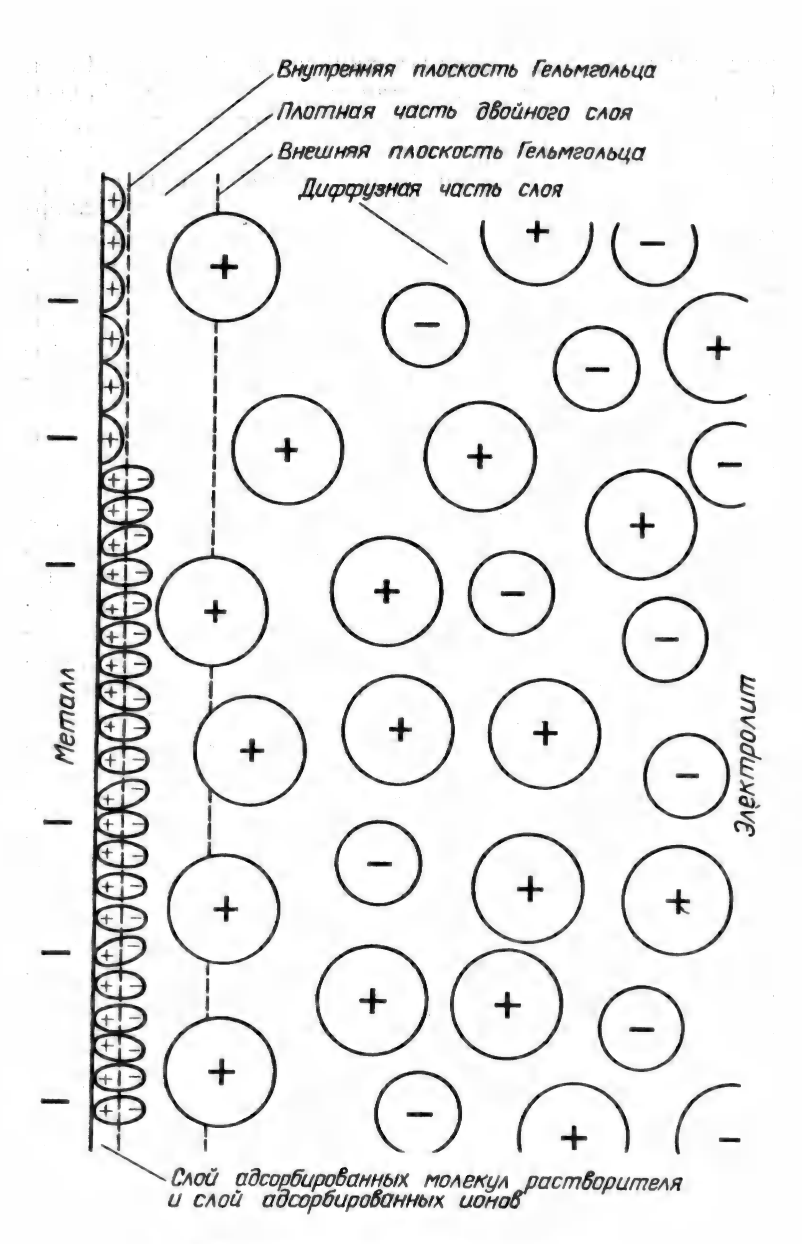
Впрочем, едва лишь появилась первая теория этого слоя, как многих начал смущать вопрос, почему ионы, так близко подойдя к электроду, не разряжаются на нем. Что удерживает их от разряда?

На этот вопрос дал ответ ученик и сотрудник А. Г. Столетова, профессор Казанского университета Роберт Андреевич Колли (1845—1891). В своей докторской диссертации «О поляризации в электролитах» (1878) он показал, что находящиеся в двойном слое ионы удерживаются от разряда благодаря своей связи с растворителем. Это утверждение оказалось вполне справедливым и никем по сей день не опровергнуто.

В 1905 г. французский физик Луи Гюи (1854—1926), установивший тепловую природу броуновского движения, указал, что принятое в модели Гельмгольца строго фиксированное расположение ионов в двойном слое в действительности невозможно, так как, помимо электростатических, на ионы действуют силы, обусловленные тепловым движением молекул. Это значило, что концентрация ионов около границы раздела фаз постоянно убывает в направлении, перпендикулярном поверхности раздела. Новая модель двойного слоя получила название диффузного двойного слоя Гюи — Чапмена. Во многом она была подобна модели, которую Дебай и Хюккель создали позже для описания ионной атмосферы вокруг заряженной частицы.

Наконец, в 1924 г. Отто Штерн (1888—1969), профессор Гамбургского университета и впоследствии Нобелевский лауреат, предложил учитывать специфическую адсорбцию ионов, то есть адсорбцию, происходящую под действием химических сил. В своей модели двойного слоя он объединил модели Гельмгольца и Гюи — Чапмена. Модель Штерна объясняла явления перезарядки поверхности в электрокинетических измерениях и очень хорошо согласовывалась с экспериментальными данными.

Но в теории Штерна не учитывалось взаимодействие частиц, образующих двойной слой. Кроме того, она отождествляла локализацию специфически адсорбированных ионов с плоскостью диффузного слоя. Эти недостатки



Строение двойного электрического слоя

устранил в 40-х годах американский ученый Дональд Грэм. Он предположил, что существуют две плоскости Гельмгольца: одна, внутренняя, плоскость электрических центров специфически адсорбированных ионов или молекул растворителя и другая, внешняя, плоскость центров неорганических катионов, которые специфически не адсорбируются. Таким образом, в пространстве между поверхностью металла или твердого тела и раствором имеются как бы три последовательно соединенных конденсатора: электростатическая емкость пространства между металлом и внутренней плоскостью Гельмгольца, электростатическая емкость пространства между двумя плоскостями Гельмгольца и емкость диффузного слоя.

Как же выглядит после всех уточнений картина границы разделения металл—раствор? Слой, непосредственно примыкающий к металлу, состоит из молекул воды или другого растворителя, диполи которых ориентированы к поверхности металлического электрода. Здесь или очень близко отсюда находятся и ионы (скорее всего катионы), слабо гидратированные или склонные к сильной адсорбции на металле. Это плотная часть двойного слоя. Сильно же гидратированные ионы не могут подойти к поверхности металла так близко и располагаются за внешней плоскостью Гельмгольца, от которой в объем раствора простирается диффузная часть слоя. При высоких концентрациях электролита концентрация адсорбированных ионов возрастает и диффузная часть слоя сжимается. Свойства границы раздела фаз приближаются тогда к свойствам двойного слоя Гельмгольца. При очень низких концентрациях электролита диффузная часть слоя начинает играть все более важную роль.

Диффузная область двойного слоя существует не только в растворе. Как это ни странно, но такая же область появляется и в полупроводниковом электроде, для которого характерна умеренная диэлектрическая проницаемость и низкая концентрация носителей заряда в отличие от металла, где концентрация носителей заряда высока и на поверхности образуется плотный слой. Двойной электрический слой мы обнаруживаем и на границе раздела электролит — изолятор, если на изоляторе есть фиксированный заряд, который может образоваться за счет адсорбции ионов, ионного обмена между материалом и раствором и так далее. В сущности, он существует везде, где имеется поверхность, образованная химическими разно-

родными материалами, и возможен переход зарядов через границу раздела, существует и оказывает сильное влияние на все — на подвижность заряженных коллоидных частиц, на течение жидкости в пористом материале, на свойства пористых и других мембранных систем.

Открытый еще в 1807 г. профессором Рейссом электрофорез — движение коллоидных частиц в растворе под действием электрического тока, а также другие электрокинетические явления послужили основой для создания методов изучения двойного электрического слоя. При относительном движении твердого тела в жидкости ионы диффузной обкладки двойного электрического слоя увлекаются движущейся жидкостью, что позволяет экспериментально определить локализованный в диффузной части двойного слоя скачок потенциала, считающийся одной из важнейших его характеристик.

Французский физик Габриэль Липпман (1845—1921), изобретатель цветной фотографии, изучал в 1875 г. связь между величиной поверхностного натяжения находящейся в разбавленной серной кислоте ртути и разностью потенциалов, образующейся в месте соприкосновения ртути и кислоты. Он установил, что поверхностное натяжение ртути в месте соприкосновения ее с электролитом является функцией электродвижущей силы поляризации. После работ Липпмана многие ученые начали серьезно исследовать, как под действием электрического тока меняется форма ртутных электродов. Были разработаны специальные приборы — капиллярные электрометры. Оказалось, что зависимость поверхностного натяжения ртути от приложенного потенциала представляет собой в первом приближении перевернутую параболу.

В 1919 г. А. Н. Фрумкин доказал, что форма электрокапиллярной кривой зависит от состава раствора: адсорбция ионов меняет поверхностное натяжение ртути. Фрумкин вывел и экспериментально проверил основное уравнение электрокапиллярности. Пользуясь этим уравнением и измеряя пограничное натяжение, можно рассчитать заряд электрода, емкость двойного электрического слоя, потенциал, при котором заряд электрода равен нулю, а также адсорбцию различных компонентов раствора на поверхности электрода. Одним словом, узнать о двойном слое практически все.

После этой работы Фрумкина, показавшего, что исследование электрокапиллярных явлений дает ценнейшие

сведения о строении двойного слоя, его стали изучать на ртутном и на галлиевом электродах, на электродах из амальгам таллия и индия и из других металлов.

Был открыт ряд интересных явлений, сопутствующих электролизу, например, конкурирующий характер адсорбции из растворов, связанный с вытеснением молекул растворителя, адсорбированных ранее на электроде. Сам же Фрумкин выяснил, что строение двойного слоя у целых групп металлов имеет в основном сходные черты, а это, в свою очередь, значит, что результаты, полученные на жидких металлах, наиболее удобных в экспериментальном отношении, имеют общее значение. Он ввел в науку понятие о потенциале нулевого заряда. На электрокапиллярных кривых потенциал нулевого заряда соответствует максимуму кривой. Это понятие явилось как бы оценочным критерием поведения электрода, раскрыло его адсорбционную и кинетическую сущность.

Таким образом, самым примечательным в изучении этого необычайно сложного двойного слоя оказалось то, что наблюдения за изменением потенциала в нем стали чрезвычайно важными при определении скорости электродных процессов.

Академик Фрумкин

Плодотворность идеи связи электрических и химических явлений, конечно, была видна многим. Но как только исследователь принимался осуществлять тот или иной электрохимический процесс на практике или хотя бы проводить ту или иную электрохимическую реакцию, сложности обступали его со всех сторон.

На первый взгляд все было просто и понятно. Пользуясь термодинамическими зависимостями, можно было рассчитать, например, что для разложения воды на кислород и водород электролизом необходима разность потенциалов в 1,23 вольта. Один миллилитр водорода на платиновых электродах при потенциале, близком к равновесному значению, выделяется за час. А на ртутном электроде при таких же условиях... за 400 тысяч лет!

Дальше больше. Исследователь хочет получить за минуту не один, а, скажем, семь миллилитров водорода. Для этого он должен увеличить напряжение на платиновых электродах площадью 1 $см^2$ вместо теоретических 1,23 вольта до 3,5 вольта. Оказывается, только 35 про-

центов электрической энергии используется на электролиз воды, а остальные 65 уходят на нагревание электролита...

Можно без преувеличения сказать, что очень долго при создании электрохимических устройств и разработке вариантов электрохимической технологии исследователи опирались из фундаментальных знаний электрохимии только на законы Фарадея. Если же достигались положительные результаты, то чисто эмпирически. Достаточно вспомнить, например, такие решения, как сближение электродов или применение концентрированных растворов для снижения сопротивления электрохимических систем. Эти удачи почти всегда были результатом кропотливой работы, проведенной почти на ощупь, методом проб и ошибок. И подобные решения часто не имели приемлемых объяснений. Более того, со временем таких сложностей в электродных процессах, то есть в процессах, связанных с переносом зарядов через границу между электродом и раствором, накопилось чрезвычайно много.

Но убедиться в наличии этих сложностей было мало. Важно было увериться в необходимости их изучения и на этой основе понять, от чего зависит скорость протекания реакций и каким образом можно оптимизировать электрохимический процесс. Это было важно не только с научной точки зрения. Этого требовало время: электрохимические процессы внедрялись в промышленность, строились электролизеры, начался выпуск гальванических батарей. Без знаний законов электрохимических процессов невозможно было вести реакции в нужном направлении, расходы электроэнергии и материалов были непозволительно велики.

Этим огромным комплексом вопросов, объединенных общим названием «кинетика электродных процессов», занялся тридцатисемилетний академик Александр Наумович Фрумкин (1895—1976), создатель теории скоростей электрохимических процессов, профессор Московского университета, первый лауреат Ленинской премии, Герой Социалистического Труда, основатель Института электрохимии АН СССР, носящего теперь его имя. В последние годы в память об этом выдающемся ученом периодически проходят фрумкинские симпозиумы, на которых обсуждаются проблемы электрохимии.

Фрумкин ясно видел, что в реальных условиях — при электролизе, в источниках тока, в организмах — везде, где может протекать электрохимическая реакция, элект-

рохимическое равновесие, как правило, не реализуется, и понимание процессов требует знания кинетических закономерностей.

Александр Наумович Фрумкин родился в Кишиневе. После окончания реального училища в Одессе он некоторое время учился за границей — в Страсбурге и Берне. Двадцатилетним юношей он окончил физико-математический факультет Одесского университета. Через несколько лет молодой ученый, уже профессор, был приглашен в Москву, в Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова. Вскоре он был назначен заведующим кафедрой электрохимии МГУ, а в 1932 г. избран академиком.

Самые первые его научные работы, математически очень глубокие, методически безупречные, были посвящены изучению кинетики электродных реакций. Он и его многочисленные ученики выполнили огромное количество прекрасных, порой очень сложных теоретических и экспериментальных исследований. Член многих иностранных академий, президент различных международных комитетов и комиссий, главный редактор основанного им журнала «Электрохимия», ученый, ведущий одновременно несколько десятков исследований, семинаров, консультаций, директор института, заведующий кафедрой, он не производил впечатления невероятно занятого человека. Он все успевал и был пунктуален. Ни разу не опоздал ни на одно совещание, все семинары, заседания ученого совета института или кафедры, где он председательствовал, начинались в назначенное время — секунда в секунду. Он был всегда спокоен, ровен, скромен. Его выступления были лаконичны и касались только сути дела. Никто не может вспомнить, чтобы Фрумкин терял время на рассуждения, не относящиеся к делу. Лекции его были интересны и в высшей степени содержательны. Вокруг этого человека всегда была спокойная, серьезная, деловая обстановка, всегда ровно кипела работа. Он любил поэзию, живопись и юмор — свойство, присущее едва ли не всем большим ученым.

Сложности электродных реакций

Когда мы пропускаем электрический ток через систему электрод — раствор, потенциал электрода, как не трудно себе представить, отличается от своего равновесного значения. Этот сдвиг потенциала называется поляризацией, а его абсолютная величина —

перенапряжением. От чего зависит сдвиг потенциала? Не так-то просто, оказывается, ответить на этот вопрос.

Задача электрохимической кинетики заключается в том чтобы связать уравнением величину перенапряжения поляризации с плотностью тока и с другими параметрами электрохимической системы. Зная эти закономерности, можно регулировать силу тока в электрохимической цепи, а значит, и скорость электродных процессов.

С самого начала было ясно, что электродные процессы — это частный случай так называемых последовательных химических реакций, где продукт одной реакции служит исходным веществом для последующей. В таких случаях общая скорость процесса, естественно, определяется скоростью самой медленной стадии. Это не трудно понять, если представить себе, как течет вода через несколько сосудов или резервуаров, расположенных один над другим и имеющих разные отверстия. Как бы ни было велико отверстие в нижнем сосуде, общая скорость стекания воды будет зависеть только от одного — от размеров самого узкого отверстия в одном из верхних сосудов.

Чтобы ускорить или изменить реакцию в целом, нам нужно, во-первых, установить, какая из ее стадий медленнее всех, и во-вторых, знать закономерности, которым подчиняется эта стадия. Тогда соответствующим образом варьируя условия реакции, мы сумеем изменить ее скорость в нужном нам направлении.

Через какие последовательные стадии проходит электродный процесс?

Прежде всего необходимо, чтобы существовал перенос реагирующих веществ (в нашем случае в виде ионов или молекул) из объема раствора к поверхности электрода. Этот перенос осуществляется или за счет диффузии, и тогда его величина зависит от концентрации и температуры, или под действием электрического поля (миграция), и тогда его определяет напряженность поля, или, наконец, благодаря перемещению раствора (конвекции), и тогда он определяется интенсивностью перемешивания. Как правило, действует не одно, а несколько условий.

После включения тока ионы или молекулы одного вида превращаются в ионы или молекулы другого вида, поэтому концентрация растворенных веществ у электродов изменяется и начинается процесс ее выравнивания — диффузия, процесс, хорошо всем знакомый. Распространение запаха в спокойном воздухе, растворение сахара в стакане чая —

вот примеры диффузии. Выравнивание концентрации за счет диффузии идет довольно медленно. Поэтому у электрода образуется обедненный слой, и величина тока будет определяться механизмом диффузионного переноса реагирующих веществ. В данном случае она называется предельным током диффузии.

Чтобы ускорить перенос веществ к электроду, их перемешивают. Если конвекция стационарна, то для определенной ее скорости устанавливается определенный же диффузионный ток. Это происходит потому, что при перемешивании раствора вблизи твердого электрода существует слой жидкости, который не двигается. Толщина этого слоя составляет 0,1—0,01 миллиметра и зависит не только от скорости перемешивания, но и от природы частиц. В принципе почти всегда есть возможность изменять скорость реакции за счет этой стадии.

Следующая стадия — вхождение иона в двойной электрический слой. Здесь скорость определяется свойствами двойного электрического слоя, концентрацией вещества в плотной части слоя, величиной адсорбции и другими обстоятельствами.

Далее — собственно электрохимическая стадия разряда. Скорость ее в основном обусловлена энергией связи частиц в ионе или иона с растворителем. Немецкий физик, член Германской Академии наук в Берлине Макс Фольмер (1885—1965) вместе со своим венгерским коллегой, впоследствии президентом Венгерской Академии наук, Тибором Эрдеи-Грузом (1902—1970) разработал в свое время теорию, согласно которой скорость переноса зарядов на этой стадии определяет скорость процесса в целом. Это была так называемая теория замедленного заряда. Позднее А. Н. Фрумкин установил количественные соотношения между строением двойного электрического слоя и скоростью электрохимической реакции.

Некоторые загадки электролиза помогла объяснить квантовая механика. На ее принципах основана современная теория элементарного акта. Такой подход начали развивать английский физикохимик Майкл Поляни (1891—1976) и американец Генри Эйринг (1901—1981), объяснившие установленную в 1905 г. Ю. Тафелем эмпирическую зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока для стадии, когда из образующихся на электроде атомов возникают затем молекулы. Эта стадия может быть лимитирующей, когда происходит адсорбция

ионов на электродах. Однако присутствие на электроде посторонних адсорбирующих частиц может на этой стадии значительно ускорить перенос заряда, что, естественно, приводит к ускорению всего процесса в целом. Явление это называется электрокатализом. Оказалось, что при адсорбции — накоплении частиц на поверхности раздела двух сред или фаз — электроны могут быстро перенестись через адсорбированные ионы, «электронные мостики», и таким образом ускорить электродную реакцию. Так как металлические электроды как адсорбенты могут быть разными, каталитический эффект зависит от материала электрода, а также от характера его предварительной обработки (анодное окисление с образованием слоя оксидов, катодное восстановление оксидного слоя и так далее).

Может существовать стадия, когда с электрода удаляется только что образовавшееся адсорбированное вещество. Этот процесс электрохимической десорбции тоже зависит от энергии связи частиц в молекуле или ионе. Следующая стадия связана с переносом образовавшихся веществ от электрода в раствор. Перенос осуществляется либо диффузией, либо конвекцией. За нею идет стадия образования новой фазы в виде кристаллов или зародышей. Здесь также могут возникнуть неожиданные изменения в скорости процесса.

Скорость эта, наконец, может в присутствии органических веществ определяться скоростью химических реакций в объеме раствора. Роль химических стадий в электрохимических процессах вообще велика. В зависимости от концентрации и реакционной способности образовавшихся поверхностных комплексов химическая стадия может либо стимулировать электрохимический процесс, либо тормозить его. На это обстоятельство указывал еще Менделеев и его единомышленники, чьи идеи находят развитие в исследованиях как в нашей стране, так и за рубежом.

Все эти особенности электродных процессов изучаются с помощью специальных методов. Один такой великолепный метод — полярографический анализ — был создан на удивительно простой основе — ртутной капле. Создатель его, чехословацкий химик Ярослав Гейровский (1890—1967), родился в Праге и учился в Пражском и Лондонском университетах. Метод свой он разработал в 1922 г., а в 1959 г. был за него удостоен Нобелевской премии.

Немного найдется методов анализа, которые могли бы

сравниться с полярографией по точности, быстроте и изяществу. Одним из электродов служит ртуть, каплями вытекающая из капилляра. Поверхность этого капающего электрода все время обновляется, она не загрязняется продуктами реакции и примесями, содержащимися в растворе.

Полярография применяется для изучения медленных электрохимических реакций: измеряется зависимость тока от потенциала. Ее широко используют в аналитических исследованиях, изучении сплавов, минералов, новых материалов, в медицине, в промышленности, в определении чистоты окружающей среды, в криминалистике. Будучи гораздо чувствительнее рентгеновского и спектрального анализа, она позволяет определить миллиардные доли грамма органического вещества в одном миллилитре раствора.

Развитие метода Гейровского привело к созданию других родственных методов — амальгамной полярографии, вращающегося дискового электрода, который удобен при сильной анодной поляризации, когда невозможно использовать растворяющуюся ртуть. Для исследования быстрых электрохимических реакций, у которых скорость ограничивается стадией подвода реагирующих веществ к поверхности электрода, применяют так называемые релаксационные, импульсные и высокочастотные электрические методы. А в последнее время появились еще более точные оптические методы — спектроскопия молекул в двойном слое, электроотражение, эллипсометрия.

В современной электрохимической лаборатории множество приборов, самописцев, осциллографов, компьютеров. Много и химических реактивов.Но центром всего является электрохимическая ячейка: в ней происходит тот таинственный процесс, в котором проявляется связь электрических и химических явлений.

Иногда эти ячейки бывают похожи на крупные заводские реакторы и установки. Все окружено проводами, трубками, приборами. А ведь было время, когда Вольта обходился несколькими монетами, а Фарадею потребовались только две проволочки.

Настоящая идея начинает жить после того, как дает начало целому комплексу разнообразных исследований или энергично включается в другие исследования, побуждаемые совсем другими идеями. Идея связи химических и электрических явлений не только наглядно про-

демонстрировала единство сил природы, но и стала исходным пунктом новых исследований, новых технических решений, новых идей.

Созданы электрохимические производства, выпускаются аккумуляторы, батареи, новые материалы. Кто все это сделал? Скольких выдающихся ученых должны мы благодарить за это? Кого вспомнить прежде всего? Ломоносова, Кавендиша, Гальвани, Вольту, Петрова, Дэви, Гротгуса, Берцелиуса, Фарадея, Якоби, Гиббса, Нернста, Гельмгольца, Аррениуса, Оствальда, Вант-Гоффа, Менделеева, Каблукова, Кистяковского, Гейровского, Фрумкина? Но ведь каждый из них был не один. Каждого окружали помощники, сотрудники, техники, лаборанты. И чем дальше, тем их становилось больше — сотни, тысячи людей, благодаря которым человечество собирает и будет собирать, как сказал Фрумкин, прекрасные плоды с «древа электрохимии».

ГЛАВА 8. ИДЕЯ ПРИНОСИТ ПЛОДЫ

Миллиарды батареек

Вольтов столб был первым устройством, которое служило источником тока и служило долго. Только в 1882 г., когда была пущена первая электростанция, первая динамо-машина, был положен конец монополии электрохимических источников тока.

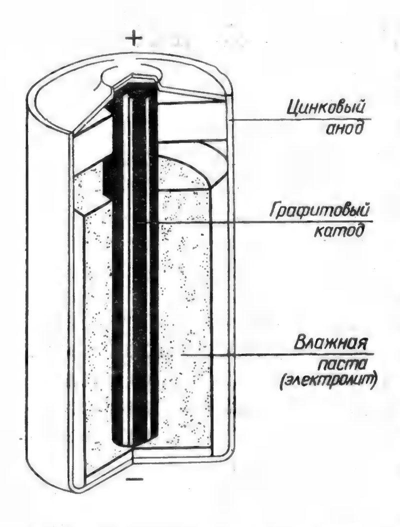
Но в последние годы такие электрохимические источники снова приобрели важное значение. Вспомним прежде всего медно-цинковый элемент Даниеля — Якоби.

Петр Романович Багратион (1818—1878), племянник героя Отечественной войны 1812 г. и губернатор города Твери, изобрел весьма удобный в обращении «сухой» гальванический элемент: к электролиту элемента Даниеля — Якоби он добавил для загущения мелкий чистый песок.

Неплох был и платиново-цинковый элемент Уильяма Гроува. Он оказался настолько мощным, что Якоби приспособил его для питания электродвигателя лодки и плавал на ней по Неве, изумляя непосвященных.

Но изобретенный еще в 1865 г. Георгом Лекланше (1839—1882) и сконструированный в виде цилиндрической или плоской батарейки марганцево-цинковый элемент (элемент Лекланше) превзошел все другие электрохимические системы. Последние десятилетия, когда снова повысился интерес к автономным источникам тока, он прочно занимает главенствующее положение. Промышленность выпускает в основном гальванические элементы с цинковыми анодами и катодами из окиси марганца, меди, ртути и серебра, хотя теоретически сочетаний могут быть десятки. Но с элементом Лекланше ничто не может сравниться! В 1974 г., например, из 10 миллиардов сухих батарей, выпущенных во всем мире, элементов Лекланше было 9 миллиардов.

На их изготовление человечество расходует более



Сухой гальванический элемент в разрезе.

12 процентов добываемого цинка. Элемент этот знают все владельцы транзисторных приемников. Его товарное название — элемент-373 («Марс»).

Графитовый стержень, обернутый свертком диоксида марганца, помещен в цинковый стаканчик, где находится электролит — раствор хлорида аммония, загущенный до студнеобразного состояния крахмалом. В электролит вводят добавки: для предотвращения высушивания — гигроскопические соли и для лучшего контакта электродов, а также для уничтожения микроорганизмов — хлорид ртути. Электродвижущая сила элемента достигает 1,5 вольта. Он работает в любом положении и не восприимчив к небольшим сотрясениям. В нем протекают довольно сложные электрохимические реакции: ток генерируется благодаря окислению цинка двуокисью марганца.

В гальванических элементах электрическая энергия производится за счет окислительных и восстановительных химических реакций, хотя окисление проходит и без участия кислорода. Окисляющееся вещество отдает электроны на поверхность одного из электродов (отрицательный полюс). Эти электроны проходят по внешней цепи к поверхности другого электрода (положительный полюс) и восстанавливают вещество, находящееся с ним в контакте. Для потребителя в момент включения электрической цепи отрицательным полюсом, то есть поставщиком электронов, является корпус элемента Лекланше, а положительным полюсом — графитовый стержень с латунным колпачком.

Важное значение имеют так называемые дышащие элементы, которые делаются в виде сухих батарей. В них угольный катод окружен не диоксидом марганца, а пористым угольным цилиндром, содержащим адсорбированный кислород, который диффундирует через поры к электроду

и оказывает там свое деполяризующее действие. Деполяризаторами называют вещества, которые переводят вещество, образовавшееся на электроде и вызывающее его поляризацию, то есть смещение потенциала, в невосприимчивые к электродному процессу продукты. Если, например, водород обусловливает поляризацию электрода, то можно вызвать деполяризацию, окисляя водород до воды.

Ежегодно в мире производится около миллиарда элементов миниатюрного «пуговичного» типа, применяемых в карманных калькуляторах, часах, слуховых аппаратах, кинокамерах, радиостанциях, игрушках и т. д. Основаны они на электрохимических системах типа оксид ртути — цинк, окись серебра — цинк, окись магния — цинк. Постепенно на смену им приходят элементы на основе лития с катодом из окиси марганца или окиси меди. Напряжение таких элементов достигает 3 вольта, а емкость — до 0,6 ватт-часа на кубический сантиметр объема — в 5 раз выше, чем у элемента Лекланше.

Широкое применение находят гальванические элементы в кардиохирургии. Уже в 1975 г. пациентам было имплантировано 130 тысяч электрокардиостимуляторов — приборов для электростимуляции сердца — с ртутноокисными системами и системой литий — йод. Гальванические элементы для таких целей должны быть надежными, стабильными и безвредными для организма. Служат они не менее пяти лет.

Если предположить, что четверть населения земного шара, а на Земле живут 4,8 миллиарда человек, имеет транзисторы и магнитофоны и включает их в среднем хотя бы на час в день, да к этому добавить еще электрические часы, будильники, калькуляторы, детские электрифицированные игрушки, карманные фонарики, то мы представим себе, как велика эта индустрия, ежедневно «перерабатывающая» около 40 тонн цинка в «бытовое» электричество.

Мечта об электромобиле

Энергия, содержащаяся во всех других гальванических источниках — аккумуляторах, работающих на земном шаре, равна, как это не удивительно, общей энергии всех электростанций мира. И еще более удивительно, что бо́льшую часть времени они не работают, а бездействуют в ожидании запуска автомобильного двигателя.

Когда то Риттер изобрел вторичный элемент, который мог давать ток после того, как его заряжали с помощью другого источника тока, а Якоби удачно использовал его для практических целей. Все это послужило толчком к тому, чтобы в 1859 г. французский физик Гастон Планте (1834—1889) изобрел свинцовый аккумулятор. Впрочем, принцип его работы был известен еще Фарадею.

Свинцовая аккумуляторная батарея напряжением 12 вольт состоит из шести элементов. Процессы, генерирующие ток, идут, как известно, на электродах, и ток получается тем сильнее, чем больше поверхность электродов. Поэтому анод каждого элемента сделан из губчатого свинца, а катод — из порошкообразного диоксида свинца, заполняющего металлическую решетку. Оба электрода погружены в раствор серной кислоты. Во время работы батареи, когда происходит перенос электронов во внешней цепи, то есть разрядка аккумулятора, электроды покрываются сульфатом свинца, а концентрация серной кислоты уменьшается. Во время же зарядки батареи электроны от внешнего источника энергии перетекают в обратном направлении и сульфат свинца превращается на одном электроде в свинец, а на другом — в диоксид свинца.

Коэффициент полезного действия аккумулятора не превышает 80 процентов. Иными словами, при работе возвращается не более 80 процентов электрической энергии, затраченной при зарядке.

Существуют и другие аккумуляторы. В электрокарах, например, используются щелочные железоникелевые, а в космических аппаратах и кораблях — цинково-серебряные или никель-кадмиевые.

К сожалению, аккумуляторы имеют слишком малую удельную энергию. У свинцового она равна 20 ватт-часам на килограмм массы. Кроме того, на них идут дорогие цветные металлы: свинец, кадмий, цинк, никель, марганец а иногда и серебро. Ежегодно одних только свинцовых автомобильных аккумуляторов во всем мире производится более 100 миллионов штук. Если так пойдет и дальше, то лет через сто или даже раньше запасы свинца на нашей планете будут исчерпаны. Тем не менее аккумуляторы, накапливающие электрическую энергию в виде химической и отдающие энергию, когда нам потребуется, очень удобны и весьма перспективны, особенно с экологической точки зрения. Кто не слышал о проблеме электромобиля,

который перестал бы загрязнять воздух, как это делают сейчас миллионы автомобилей!

Самое интересное, что первый электромобиль появился за четыре года до первой машины с двигателем внутреннего сгорания. И однако вот уже более ста лет человечество делает для себя автомобили с бензиновым и дизельным двигателем. Они пока выгодны во всех отношениях, хотя расходуют на движение всего 15 процентов становящегося все дороже углеводородного топлива (запасы нефти тоже не бесконечны, и в ней нуждается химия) и несут ответственность за 35 процентов загрязнения атмосферы. Вдобавок двигатель внутреннего сгорания за тысячу километров пробега потребляет столько же кислорода, сколько один человек на протяжении всей своей жизни. Отработанные газы способствуют образованию кислотных дождей, губящих леса, посевы и сады, а шумовые нагрузки в городах исходят прежде всего от автомашин.

Можно ли создать электромобиль на аккумуляторах, который бы выдержал конкуренцию с автомобилем? Можно. Вот реальный проект электромобиля, простого по устройству и эксплуатации, не имеющего ни коробки скоростей, ни стартера (а с несколькими электродвигателями — и дифференциала), бесшумного и комфортабельного. Для работы ему потребуется батарея, обеспечивающая удельную энергию 56 ватт-часов на килограмм своей массы и выдерживающая 800 циклов заряда-разряда, что вполне могут обеспечить нынешние никель-железные, никель-цинковые и даже свинцовые аккумуляторы, соответствующим образом усовершенствованные. Пробежать такой электромобиль от подзарядки до подзарядки сможет 160 километров.

Но этого всего мало. Чтобы электромобиль мог конкурировать с автомобилем, нужно, чтобы удельная энергия была в 3—4 раза выше и составляла не менее 200 ватт-часов на килограмм массы. Поэтому сейчас выпускаются только электромобили для коммунальных нужд с дальностью пробега меньше 100 километров. Например, в аэропорту Атланты (США) работает более сотни электромобилей разного назначения — они передвигают самолеты и трапы, возят багаж и тому подобное. Для личного же электромобиля (пробег до подзарядки 320 километров), для городского автобуса (пробег 200 километров) и для такси разрабатываются новые аккумуляторы: воздушно-

железные, хлор-цинковые, серно-литиевые. Они обладают высокими удельными характеристиками, у них большой срок службы и они недороги, так как строятся не на дефицитных материалах. Накопительная мощность у серно-натриевого аккумулятора в 4 раза превышает мощность обычных свинцовых аккумуляторов, а долговечность вдвое больше.

Сегодняшние экспериментальные электромобили, имея свинцовую батарею весом 400 килограммов, могут без подзарядки преодолеть всего 100 километров. Серно-натриевый аккумулятор такой массы увеличил бы пробег до 250 километров. Вместо жидких электролитов (серной кислоты в обычных аккумуляторах) и твердых электродов (свинцовых пластин) в серно-натриевых аккумуляторных батареях применены твердые электролиты (окись алюминия) и жидкие электроды (натрий и сера). Отрицательным электродом служит расплавленный натрий, а положительным — расплавленная сера. Но для работы такого аккумулятора нужен разогрев до 300 °C — это единственный, но очень серьезный недостаток. Если электромобиль долгое время остается без движения, завести его тут же невозможно. Перед стартом понадобится аккумулятор разогреть. Правда, с этим справится обычный малый аккумулятор или ток от сети: при пропускании тока ячейки батареи нагреются, подобно спирали обычного кипятильника. При нынешних ценах на электричество и бензин эксплуатация такого электромобиля была бы вдвое дешевле; его «мотор» — электродвигатель не нуждался бы в уходе и практически не изнашивался. Эксплуатация, но не сам автомобиль! Серно-натриевый аккумулятор еще очень дорог. И не ясно, к сожалению, когда эти аккумуляторы подешевеют, войдут в производство и эксплуатацию. Но зато ясно, что господству свинцовой аккумуляторной батареи рано или поздно наступит конец.

Можно предполагать, что в ближайшие годы появятся автобусы на аккумуляторах, сочетающихся с двигателем внутреннего сгорания. По городу они будут ходить на аккумуляторах, а за городом — на двигателе, который будет заодно использоваться для подзарядки аккумуляторов. Уже сейчас на ВАЗе делают опытные партии «Жигулей» на аккумуляторах.

Электрохимические аккумуляторы применяются сейчас весьма широко: они служат для питания аппаратуры на самолетах, для освещения, сигнализации, связи и электро-

блокировки в метро, как резервные источники тока в вагонах поездов на железных дорогах, в подводных лодках. Они являются основным тяговым средством в шахтах и все шире и шире применяются в аэропортах. Интерес к аккумуляторам не ослабевает: количество патентов на аккумуляторы не уменьшается, а их выпуск пока растет.

Космическая электростанция

Еще до свинцового аккумулятора был создан элемент, в котором электрическая энергия генерировалась за счет окисления горючего. В 1839 г. английский исследователь Уильям Гроув (1811—1896) доказал возможность получения электрического тока путем окисления водорода кислородом: электрический ток получался сразу же из химической энергии.

Много сил отдал химическим источникам тока Павел Николаевич Яблочков, впервые широко поставивший задачу о превращении химической энергии топлива в электрическую. Яблочков писал: «Уголь, сжигаемый в паровой машине, производит работу, которая, будучи превращена в электричество с помощью магнита электрических машин, дает электричество по гораздо более дешевой цене, чем все химические источники тока, существовавшие до нашего времени. Это соображение толкнуло меня на мысль получить электричество, химически действуя непосредственно на уголь». Для решения этой задачи Яблочков использовал гальванические элементы различной конструкции, составленные из сочетания угольного и железного электродов, погруженных в расплавленные нитраты или сульфаты. Может быть, такой элемент и окажется когда-нибудь перспективным, если будут преодолены некоторые технические трудности. Но еще более заманчивой является сама идея использовать химическую энергию топлива сразу же для получения электрического тока.

Сегодня переход химической энергии топлива в электрическую осуществляется в несколько стадий: химическая энергия — тепловая — механическая — электрическая. Особенно большие потери происходят на стадии перехода тепловой энергии в механическую. Даже по самому термодинамически выгодному циклу Карно коэффициент полезного действия турбин не превышает 45 процентов, дизельных установок — 30 и бензиновых двигателей — 20 процентов. Общий средний КПД большинства элект-

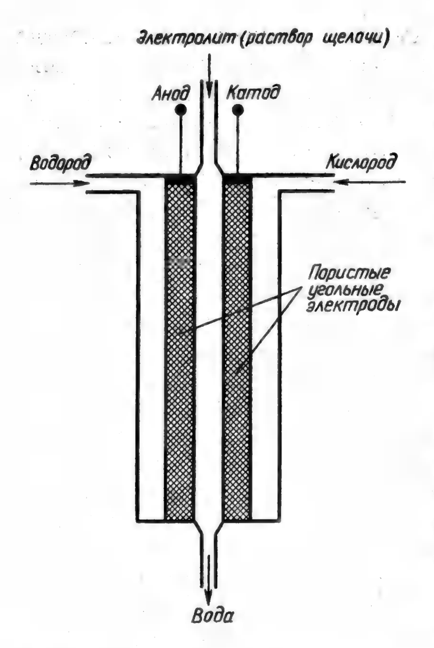


Схема водородно-кислородного топливного элемента

ростанций составляет всего 25 процентов. Если для производства 1 киловатт-часа энергии на тепловой электростанции требуется 1,5 килограмма угля, то в элементе, работающем по схеме химическая энергия — электричество, для этого понадобилось бы немногим более 500 граммов топлива.

Такие элементы, в которых химическая энергия преобразуется непосредственно в электрическую за счет электрохимического окисления обычного топлива, называют топливными элементами. История их разработки полна взлетов и падений, восторгов и разочарований.

В настоящее время лучше всего разработаны водородно-кислородные, или низкотемпературные, топливные элементы. Топливом в этих элементах служит водород, а окислителем — кислород.

В таком элементе в электрическую энергию превращается та часть химической энергии, которая освобождается при окислении водорода до воды. Часть эта не так уж мала – около 90 процентов! Электроды в элементе сделаны из платины или из угля, пропитанного катализатором; электролитом служит раствор щелочи — гидрат окиси калия. В других конструкциях электролит заменен ионообменной мембраной, она является проводящей средой между электродами. Водородно-кислородный топливный элемент служит, кроме того, источником питьевой воды: воду, образующуюся в результате реакции в элементе, можно собирать в количестве примерно литр на 2 киловатт-часа выработанной энергии. К сожалению, водород пока не очень доступен, и водородно-кислородные топливные элементы еще очень дороги. Применяют их пока в особых случаях, например в космических аппаратах.

Водородно-кислородный элемент служил в качестве главного источника электрической энергии, на космических кораблях типа «Аполлон», летавших на Луну. Весил элемент, обеспечивающий корабль энергией в течение одиннадцати суток полета, около 250 килограммов. Если бы для такой цели использовался обычный электромеханический генератор электрической энергии, его масса составляла бы несколько тонн.

Создание топливного элемента оказалось нелегким делом. Насколько просты на первый взгляд происходящие в нем реакции, настолько сложно его устройство. Ученым и конструкторам приходится решать подчас сложные проблемы тонкого баланса реакции на трехфазной границе, проблемы тепло- и массопередачи, водного баланса. И тем не менее реальность топливного элемента продемонстрирована, и сейчас электрохимики всего мира изыскивают способы уменьшить его стоимость и увеличить экономическую целесообразность его использования. Особенно сложна проблема катализаторов, которые позволили бы использовать в топливных элементах обычное топливо — уголь, нефть, газ. Как бы то ни было, топливные элементы вполне могут стать конкурентоспособными и занять важное место среди других источников энергии.

Специалисты полагают, что радикальным решением проблемы электромобиля может оказаться применение топливных элементов в комбинации с аккумуляторами. Даже сейчас замена обычного двигателя электрогенератором с батареей из топливных элементов, включающим преобразователь топлива и свинцовый аккумулятор для запуска и пиковых нагрузок, хотя и увеличит массу автомобиля на 300 килограммов, зато вдвое повысит эффективность использования топлива по сравнению с двигателями внутреннего сгорания и почти на 50 процентов — по сравнению с дизельными.

Трудностей в создании топливного элемента для электромобиля еще много. «Если бы мы имели источники тока, которые весили бы 5 килограммов на киловатт пиковой мощности и 3—5 килограммов на киловатт-час энергии, то техническая проблема их использования в электромобиле, по-видимому, была бы решена,— говорил А. Н. Фрумкин.— На сегодня мы имеем характеристику в 2—3 раза хуже. Но ведь в 3 раза — не в 100 раз хуже! Эта проблема будет решена».

Для большой энергетики перспективнее высокотемпе-

ратурные топливные элементы (200—1000 °С). В качестве топлива они могут потреблять синтетические продукты — метанол, гидразин, а также каменный уголь. Энергоустановка должна состоять из батареи топливных элементов и установок для подготовки топлива (если будет использован уголь, понадобится генератор для получения окиси углерода). Несмотря на низкий КПД установок переработки топлива, общий КПД всей станции может достигнуть 40 процентов, что уже намного лучше КПД современных электростанций. Кроме того, при этом на 20 процентов сократится расход топлива на выработку того же количества электроэнергии.

Окисление и восстановление

«Любая самая отвлеченная наука видит оправдание своего существования в надежде оказаться полезной человечеству в качестве науки прикладной»,— говорил Оствальд, и эти его слова целиком применимы к современной химии. За какие-нибудь два столетия она приобрела такое большое значение в жизни общества, что можно было бы подумать, будто химики нашли наконец «философский камень», который тщетно искали их предшественники алхимики, и с его помощью создают теперь ежегодно сотни новых веществ, определяющих прогресс промышленности, сельского хозяйства и медицины. Кого теперь удивишь таким известным и, казалось, старым производством, как производство хлора и едкого натра!

Но электролиз хлоридов еще долго будет в числе важнейших промышленных методов: продукты этого производства — хлор, едкий натр (каустическая сода) и водород являются ценным сырьем для химической промышленности. Хлор идет на производство отбеливателей (хлорной извести и тому подобных веществ), соляной кислоты, многих органических растворителей; он является исходным сырьем для производства пластических масс, синтетических волокон, продуктов сельскохозяйственной химии, для дезинфекции (хлорирование воды). Каустическая сода тоже используется при производстве пластмасс и синтетических волокон, а также инсектицидов, глицерина, продуктов целлюлозно-бумажной промышленности.

Производство хлора и щелочи исчисляется ежегодно

десятками миллионов тонн, и на него расходуется около 100 миллиардов киловатт-часов электроэнергии. Почти весь хлор — 99 процентов! — производится электрохимическим способом. Этот традиционный для электрохимии способ производства постоянно совершенствуется. Когда-то, например, при электролизе рассолов поваренной соли применялись ртутные катоды, но с увеличением цен на ртуть выгоднее стал диафрагменный электролиз. На смену графитовым анодам пришли более стойкие аноды, содержащие окислы титана, рутения и других элементов. Их применение повысило стабильность электролиза, чистоту продуктов и снизило энергоемкость процесса.

Такова судьба наиболее крупного электрохимического производства — технического способа электролиза хлоридов, запатентованного еще в 1879 г. русским изобретателем Николаем Гавриловичем Глуховым и его сотрудником Федором Ващуком.

Свободный фтор был получен в 1886 г. французским химиком Анри Муассаном (1852—1907). Получил Муассан его электролизом расплавленных солей фтористоводородной кислоты, и с тех пор электрохимический метод остался единственным способом производства этого самого активного из неметаллических соединений.

Фтор идет на производство растворителей, смазочных масел, стойких пластмасс. Используют его также и как окислитель жидкого ракетного топлива. Обогащать урановое топливо невозможно без шестифтористого урана, получаемого из электролизного фтора.

Электрохимическим путем получают не только галоиды — хлор и фтор. Электролиз боратов дает нам бор, необходимый для изготовления износостойкой стали и мелкозернистых цветных металлов, абразивных материалов, защиты от нейтронного излучения.

Ценнейший химический продукт водород, широко используемый в металлургии — для прямого восстановления руд, в химии — для производства аммиака, удобрений, синтетических волокон, моющих средств, в машиностроении и строительстве — для сварки и резки металлов, получают в основном при конверсии природных газов и при производстве хлора и других окислителей.

Электролизом воды, а точнее, растворов щелочей для получения водорода пользуются только там, где имеется дешевая электроэнергия, хотя преимущества такого способа получения водорода были ясны еще в 1888 г., когда

русский физик и электротехник Дмитрий Александрович Лачинов (1842—1902) разработал первый электролизер. Электролитический водород не содержит никаких примесей и каталитических ядов, поэтому он был бы очень хорош как топливо, особенно в топливных элементах.

Считается, что получение кислорода при электролизе воды — побочный процесс. Но разве можно переоценить важность самого кислорода? Когда-то Берцелиус сказал: «Кислород является центром, вокруг которого вращается вся химия». Это высказывание применимо и к промышленной химии: трудно найти химическое производство, в котором не использовались бы окислительные свойства кислорода воздуха. Для интенсификации процессов все чаще применяют чистый кислород. Особенно распространены такие процессы в цветной и черной металлургии, где они дают большой экономический эффект. Так, применение обогащенного кислородом дутья на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате позволило значительно снизить расход топлива и флюсов и в конечном счете, несмотря на затраты, связанные с производством кислорода, дало многомиллионную экономию.

Электролиз воды может быть особенно рентабелен, когда нужно, помимо водорода и кислорода, получать еще и тяжелую воду, используемую как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Тяжелая вода была впервые получена в середине 30-х годов американцем Гильбертом Льюисом (1875—1946) и Александром Ильичем Бродским (1895—1969) именно методом электролиза. Оказалось, что она разлагается током в пять раз медленнее обычной и поэтому концентрируется в электролизере.

Вернемся, однако, к водороду. Учитывая, что он важен не только как химический продукт, но и как топливо для двигателей внутреннего сгорания и для топливных элементов, ученые ищут способы повышения рентабельности его электролитического производства. Это ведь самое, как мы уже сказали, калорийное и экологически чистое горючее. Есть ли у электролитического водорода будущее, пока неясно: он дорог. Но ясно, что последнее слово в получении водорода еще не сказано. Привлекателен и, возможно, перспективен способ прямого преобразования солнечной энергии в химическую — фотолиз. При попадании кванта света на полупроводник генерируются свободные электроны; покидая свое место, они оставляют «дырку» — носитель положительного заряда.

Благодаря положительным зарядам на фотоаноде выделяется кислород. Пройдя по внешней цепи к металлическому катоду, электроны превращают ион водорода сначала в атомарный, а затем в молекулярный водород. В качестве фотоанода используется двуокись титана, фосфид галлия или другие полупроводники. Достигнутые коэффициенты преобразования еще очень малы, 1,5—2 процента; еще много проблем стоит перед исследователями, но их решение — вопрос времени.

Читателю уже понятно, что все электрохимические процессы являются окислительно-восстановительными, так как сопровождаются потерей или присоединением электронов. При этом на катоде проходят реакции электровосстановления, а на аноде — реакции электроокисления. Синтез сложных неорганических и органических соединений с помощью электролиза получил название электросинтеза. Процессы синтеза, как правило, многостадийны; каждой стадии соответствует определенное значение электродного потенциала. Методом электроокисления получают содержащие кислород соединения хлора с разной степенью окисленности, надсерную кислоту и ее соли, перманганат калия. Более 80 процентов окислителя для реактивного топлива — перекиси водорода и целый ряд других окислителей — гипохлорид натрия, хлораты, прехлораты, хлорная кислота, двуокись марганца и еще ряд соединений, широко используемых в технике и различных отраслях промышленности,— все это продукты электроокисления. Без неорганических окислителей и других веществ, получаемых методами электросинтеза, современную химию и представить себе невозможно.

Электросинтез, электродиализ, электрофорез

Во время работы над электролизом Фарадей обнаружил, что при электрохимическом разложении солей уксусной кислоты идет образование углеводородов. Это был первый случай электросинтеза органического соединения. Такой же электросинтез открыл в 1849 г. и немецкий химик Адольф Кольбе (1818—1884). Занимаясь электролизом щелочных солей алифатических карбоновых кислот, на платиновом аноде среди различных продуктов электролиза он обнаружил насыщенные углеводороды. Это означало, что электрический ток ведет себя как сильный окислитель. Отсутствие в реакторе химических окис-

лителей и восстановителей гарантировало продукты высокой чистоты. В наши дни электросинтез применяют в производстве фармацевтических препаратов, витаминов, душистых веществ, мономеров. В результате окисления на аноде синтезируются некоторые органические кислоты и их эфиры — ценное сырье для синтеза пластмасс. Многие из этих веществ другим путем и получить невозможно. Ценные вещества получаются и на катоде электролизера, где происходят реакции восстановления.

Многообразие реакций в электрохимии органических соединений (электроорганике) необозримо. Этому во многом способствуют электрокаталитические способности электродов, которыми можно управлять. Свойствами катализаторов обладают платина, палладий и некоторые другие металлы, а также оксиды некоторых металлов. Немалое значение имеет и то, что напряжение и ток, при которых происходит синтез, легко регулируются, а это значит, что процесс можно полностью автоматизировать.

В 1861 г. английский исследователь Томас Грэм (1805—1869), один из основателей коллоидной химии, применил диализ для очистки коллоидных систем. Очищаемый раствор он наливал в сосуд, который был отделен от другого сосуда с чистой водой мембраной из пергамента, целлюлозы, коллодия или керамическим фильтром. В результате диффузии все растворимые низкомолекулярные компоненты удалялись через мембрану во внешний раствор. Как выяснилось, диализ значительно ускоряется благодаря наложению внешнего электрического тока. В наши дни электродиализ используется в научных исследованиях. Успехи химии белков и полимеров в немалой степени связаны с применением электродиализа для выделения ионов из соответствующих растворов.

Электродиализ служит для опреснения морской воды, очистки речной и озерной воды, очистки промышленных стоков, шахтной и рудничной воды, фракционирования вакцин, сывороток, для удаления солей из суспензий, паст, минералов. Двухкамерные, трехкамерные, многокамерные электродиализаторы имеют сложную конструкцию. Но схема опреснения морской воды, очистки речной воды или технологических вод в принципе проста. Подлежащую очистке воду подают в среднюю камеру электродиализатора. В электродные пространства через мембраны поступают ионы: катионы — в катодную камеру, анионы — в анодную. Очищенная вода постепенно перелива-

ется по сифону в другую камеру, где подвергается новой очистке. Особенно эффективен электродиализ с применением ионитовых мембран. В зависимости от знака электрического заряда на их поверхности эти мембраны пропускают преимущественно или катионы или анионы.

Спустя семьдесят лет, после того как Рейсс открыл электрокинетические явления, электроосмос был применен на практике для сушки торфа, а потом и для сушки древесины. С 60-х годов нашего столетия электроосмос используют для сушки и укрепления грунтов при постройке зданий, для борьбы с оползнями при строительстве плотин, для понижения уровня грунтовых вод, для ремонта железнодорожного полотна и осушки зданий. Разрабатываются способы интенсификации добычи нефти, при которых электроосмос поможет перемещать воду по коллекторам, вытесняя нефть.

Не остается без дела и электрофорез, служащий для разделения сложных органических и высокомолекулярных компонентов раствора. Он находит применение, когда возникает необходимость в получении ровных и прочных покрытий на металлах, которые для этой цели погружают в качестве электродов в суспензию. Таковы, например, декоративные и антикоррозионные покрытия из лакокрасочных композиций, электроизоляционные пленки, пленки окислов на нитях радиоламп.

В земной коре через грунты и горные породы текут подземные воды, а им сопутствуют так называемые потенциалы течения, которыми пользуются геофизики для разведки полезных ископаемых, картографии подземных вод и отыскания путей просачивания воды через плотины.

Потенциалы течения возникают при транспортировке жидкого топлива, при заполнении резервуаров, цистерн, нефтеналивных судов, бензобаков самолетов. Когда по трубам течет топливо, на концах трубопроводов возникают весьма высокие разности потенциалов, из-за которых на нефтеналивных судах случаются грандиозные пожары. Заземление трубопроводов и приемных резервуаров, к сожалению, не устраняет опасности, а способствует еще большему разделению обкладок двойного электрического слоя. Приходится добавлять в горючее вещества, увеличивающие токи утечки. Есть еще потенциалы оседания — причина грозовых разрядов в атмосфере. Но их практическое значение едва ли существенно. В основном их не используют, а стараются от них уберечься.

Крылатый металл

На Парижской выставке 1855 г. алюминий демонстрировался как самый редкий металл. Он был тогда чуть ли не в десять раз дороже золота. Даже после того как французский химик Анри Девиль (1818—1881) разработал приемлемый химический способ получения довольно чистого алюминия, стоимость его оставалась довольно высокой. Достаточно сказать, что из алюминия была сделана и торжественно преподнесена сыну Наполеона III погремушка, и только очень богатые люди могли позволить себе есть из алюминиевых тарелок. В 1883 г. его выработка во всем мире не достигла и трех тонн.

Между тем химикам уже тогда было известно, что алюминий — третий по распространенности на земле элемент и самый распространенный металл: на его долю приходится более 8 процентов земной коры. Однако в природных соединениях — глиноземах (оксидах алюминия) он прочно связан с другими элементами, и по сравнению с железом или медью его извлечение из минералов потребует очень больших затрат энергии. В этом производстве без электроэнергии не обойтись.

Сто лет назад американский студент-химик Чарлз Мартин Холл (1863—1914), услышав от своего учителя, с какими трудностями сопряжено восстановление глиноземов и как, должно быть, разбогатеет и прославится тот, кто откроет дешевый способ получения алюминия, решил заняться этим. В дровяном сарае он оборудовал лабораторию самодельными и взятыми на прокат аппаратами и довольно скоро открыл, что глинозем можно растворить в расплавленном при 950 °C минерале криолите, а получив раствор оксида, можно путем электролиза выделить и сам алюминий. Удивительно, но в том же 1885 г. французский металлург Поль Эру (1863—1914), которому в то время было столько же лет, сколько и Холлу, разработал тот же метод получения алюминия. Помимо этих совпадений, судьбе было угодно отпустить создателям нового способа восстановления алюминия одинаковое количество лет жизни.

Метод Холла — Эру сделал возможным промышленное получение алюминия. Алюминий всем теперь известен, широко распространен и стоит сравнительно дешево. Трудом многих ученых, среди которых видное место занимает Павел Павлович Федотьев (1864—1934), разработавший

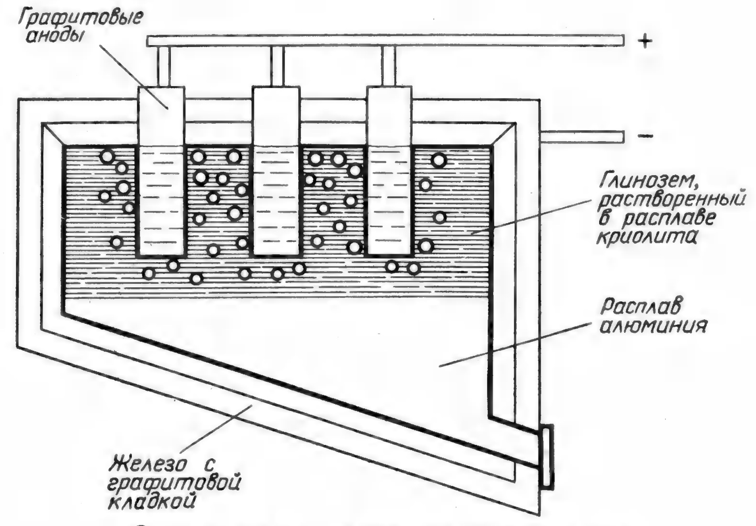


Схема электролизера для получения алюминия

теорию электролитического способа получения алюминия, была создана мощная индустрия. Сейчас годовое производство алюминия в мире превышает 12 миллионов тонн, и на него расходуется 1,5 процента всей электроэнергии, производимой в мире. Это самое грандиозное электрохимическое производство. По практическому применению алюминий занимает одно из первых мест среди металлов: в нем заинтересована авиационная промышленность, электротехника, большая и малая химия, производство товаров народного потребления.

Электролитическим способом из расплавов получают 70 процентов магния, большое количество калия, лития, кальция, бария, стронция, бериллия, марганца, а также тугоплавкие металлы: титан, вольфрам, молибден, ванадий, цирконий, тантал, ниобий. Эти металлы используются в авиации, космонавтике, атомной промышленности, химической индустрии, на транспорте, в электротехнике, медицине.

Из расплавов электролизом получают и лантаноиды (они применяются как присадки к сталям и чугунам, входят в состав лаков, красок, люминофоров, катализаторов) и актиноиды (многие актиноиды являются горючим для ядерных реакторов).

Вот какие последствия имел опыт Фарадея, когда он

18 февраля 1833 г. подверг электролизу расплав хлорида серебра и получил серебряный стержень.

Завершающей стадией любого металлургического процесса является извлечение металла из его растворимого или нерастворимого соединения путем электролитического рафинирования, или электроэкстракции.

В специальных высокотемпературных электролизерах загрязненный металл поляризуют анодно; он растворяется и в чистом виде осаждается на катоде. Электрическим рафинированием очищают медь, серебро, золото, свинец, олово, висмут, никель. Другие металлы — цинк, кадмий, кобальт — после извлечения их соединений из бедных руд и отделения от примесей выделяют в чистом виде на катоде электролизера с нерастворимым анодом. Более двух третей цинка добывается таким способом. Способ хорош еще и тем, что позволяет более полно перерабатывать бедные и полиметаллические руды и извлекать из них все полезное. Цинковый завод выпускает обычно не один цинк, но и кадмий, свинец, соли меди.

Интересно, кстати, что гальванические элементы находятся буквально под нашими ногами, демонстрируя повсеместную связь химических и электрических явлений. Электроды таких элементов — это минералы горных пород, обладающие электронной проводимостью; электролиты — водные растворы, обладающие ионной проводимостью. Роль таких природных гальванических элементов в геологических процессах весьма значительна. На сформированных в глубинах земли катодах могут концентрироваться металлы. Так в течение долгих геологических эпох идет формирование месторождений многих полезных ископаемых. Даже лед при контакте с водой в зависимости от условий заряжается либо положительно, либо отрицательно, и при этом возникает довольно высокая разность потенциалов. С этими электрическими градиентами связывают распределение золота в некоторых россыпях.

Электрохимические методы помогают искать полезные ископаемые. В горном массиве бурят скважины, в скважины погружают электроды. Анализ собственных потенциалов таких электродов в горной породе позволяет выявить присутствие того или иного ископаемого. Для более детального анализа применяется метод вызванной поляризации. Через электроды пропускают электрический ток, в массиве происходят электрохимические реакции. По кривым поляризации электродов судят о составе и богат-

стве месторождения. Такие методы значительно увеличивают эффективность геологоразведочных работ.

Об использовании большинства руд нельзя было бы и мечтать, если бы не были разработаны процессы обогащения полезных ископаемых, а обогащению помогает электрохимия. Через барабан с размолотым минералом пропускается ток высокого напряжения. Электропроводящие осколки проводят ток через себя и отскакивают от стенок барабана. Изоляторы, наоборот, захватывают заряды и прочно прилипают к стенкам барабана. Так происходит разделение некоторых руд. Присутствие электролитов еще более помогает обогащению. Именно так происходит сепарация алмазов. Растворы солей повышают электропроводность сопутствующих минералов — кварца и биотита. Если такую породу поместить на положительный электрод, то возникший у кварца и биотита отрицательный заряд нейтрализуется, и они, зарядившись положительно, отскакивают от электрода. Алмаз как диэлектрик, оставаясь электрически нейтральным, от электрода не отталкивается.

Электрохимическая обработка пульп особенно эффективна при обогащении минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Благодаря ей удается извлекать ценные компоненты из руд почти без остатка. Фрумкин доказал в свое время, что наибольшая адсорбция веществ на электроде бывает при определенном потенциале. Оказалось, что это справедливо и для неметаллических электродов. Варьируя напряжение, подаваемое на минералы, можно изменять адсорбцию флотационных реагентов, то есть управлять процессом обогащения, а значит, и автоматизировать его. Вообще электрохимические процессы словно самой природой созданы для автоматизации: они непрерывны и легко регулируются.

Квадрига Большого театра

Ровно 150 лет назад Б. С. Якоби, работая над усовершенствованием гальванического медно-цинкового элемента, обнаружил интересное явление. На одном электроде происходило отложение тонких и прочных слоев меди. Так родилась новая отрасль прикладной электрохимии — гальванотехника. Якоби использовал это явление для получения тонких металлических копий с рельефных предметов — монет, медалей, скульптур.

На предмет наносили слой гипса или расплавленного воска. После застывания этот слой снимался и получалась «негативная» копия. Чтобы сообщить копии проводимость, ее поверхность с внутренней стороны покрывалась слоем графита. Затем «негатив» помещали в насыщенный раствор медного купороса и соединяли с отрицательным полюсом источника тока; другой полюс соединялся с медной пластинкой, погруженной в тот же раствор. В результате электролиза на поверхности копии отлагалась медь. Когда слой меди достигал достаточной толщины, модель вынимали из раствора и отделяли от гипса. Получалась точная копия поверхности предмета.

Якоби был человек энергичный, и благодаря ему гальванопластика — так он называл электролитическое снятие копий — быстро нашла практическое применение. Спустя три года ее стали использовать для воспроизведения досок, с которых печатали кредитные билеты. В 1844 г. в Петербурге, близ Нарвских ворот, было организовано гальваническое предприятие, на котором работали две с половиной тысячи рабочих. Там изготовлялись декоративные скульптуры и барельефы для архитектурных ансамблей Зимнего дворца, Исаакиевского собора, Главного штаба и других зданий. Четверка бронзовых коней, которой управляет Аполлон, на фронтоне Большого театра в Москве тоже изготовлена способом гальванопластики.

Наряду с гальванопластикой широкое развитие получила гальваностегия — покрытие изделий металлами с помощью электролиза. Чтобы предохранить изделия от коррозии, их покрывают цинком, кадмием, оловом, свинцом, никелем, железом, кобальтом. Особенно нуждается в этом химическая и электротехническая аппаратура. Цинкование, лужение, свинцевание — неотъемлемые звенья многих технологических цепочек.

Никелевые покрытия нарядны, стойки, прочны. Поэтому никелирование — самый распространенный в гальванотехнике процесс. Ежегодно во всем мире никелируют миллионы квадратных метров поверхности различных изделий — от дверных ручек до бамперов автомобилей и волноводов. Разработаны специальные электролиты и оптимальные токовые режимы, благодаря которым никелирование производится быстро и надежно. Точно так же хромируют цилиндры двигателей, лопатки паровых турбин и другие изделия, которые должны противостоять сильному жару, износу, агрессивной среде. Для повышения

электропроводности изделий на них иногда наносят слой меди. Бывает, этот слой является промежуточным между изделием и слоем никеля или хрома. Меднение применяют при изготовлении матриц для штамповки грампластинок, золочение и серебрение — в электротехнике, радиоэлектронике, часовой промышленности, ювелирном деле.

Электролитическое рафинирование меди — дело, конечно, не новое. Но принцип анодного растворения металла таит в себе удивительные возможности. В некоторых случаях электрохимическая размерная обработка металлов приходит на смену традиционным механическим способам резания, сверления, полирования, шлифования. Ценный металл перестает превращаться в стружку. Производительность труда увеличивается в 5—10 раз. Внедрение такой, казалось бы, малозначительной операции, как электролитическое снятие заусенцев и других дефектов с отливок или зачистка сварных швов, повышает производительность труда в 30 раз.

Уже давно выпускаются и с большим экономическим эффектом используются станки для электрохимической размерной обработки металлов. Атом за атомом металл удаляется из обрабатываемой детали, поляризуемой анодно. Продукты реакции выносятся потоком электролита, циркулирующим между деталью и инструментом-катодом. Электролитическими методами можно обрабатывать такие сверхтвердые и трудно поддающиеся механической обработке материалы, как вольфрам или хромоникелевая легированная сталь.

Эйфелева башня и индийская колонна

Железо ржавеет. Из-за различного физико-химического воздействия внешней среды разрушаются и другие металлы. Ежегодно от коррозии теряется около трети годового производства металла. Потери исчисляются десятками миллиардов долларов, марок, рублей. И беда не только в том, что просто пропадает металл,— нет, разрушаются конструкции, на которые был тоже затрачен труд, ржавеют мосты, машины, крыши, памятники.

Как символ достижения техники XIX в. в Париже по случаю Всемирной выставки 1889 г. была воздвигнута Эйфелева башня. В XX в. она служила радиоантенной, потом — телеантенной. На башню стали водить туристов. Постепенно она сделалась таким же символом Парижа,

как Кремль — символом Москвы, шпили — символами Ленинграда, статуя Свободы и небоскребы — символами Нью-Йорка. Но башня неизлечимо больна — она изготовлена из обычной стали и неудержимо ржавеет и разрушается.

С тех пор как человек научился изготовлять предметы из металла, а это было не менее 4500 лет назад, он борется с коррозией. Эйфелева башня не простояла бы столько лет, если бы ее не красили уже семнадцать раз, отчего ее масса (9000 тонн) каждый раз увеличивалась на 70 тонн. Она — предмет постоянной заботы парижских властей.

Имеются и примеры поразительной стойкости некоторых металлических сооружений. Кто не слышал о железной колонне во дворе минарета Кутуб-Минар в Дели! Она стоит уже тысячу лет, и хоть бы что! Говорят, один иностранец решил раскрыть тайну этого нержавеющего железа и каким-то образом отколол небольшой кусочек от колонны. Каково же было его удивление и разочарование, когда еще на корабле по пути из Индии он заметил, что металл покрылся ржавчиной. В конце концов ученые предположили, что стойкость индийского железа объясняется присутствием в атмосфере Дели большого количества аммиака и тем, что в металле отсутствует сера — результат выплавки железа на древесном, а не на каменном угле: в древесном серы нет. К сожалению, такие стойкие конструкции, как эта колонна, на Земле большая редкость.

Заметные успехи в борьбе с коррозией появились лишь после того, как было установлено, что коррозия во многом имеет электрохимический характер. Немалую роль в понимании механизма коррозии сыграли исследования академика В. А. Кистяковского, члена-корреспондента АН СССР Н. А. Изгарышева (1884—1956) и члена-корреспондента АН СССР Г. В. Акимова (1901—1953). Георгию Владимировичу Акимову мы также обязаны созданием первой в СССР научной коррозионной лаборатории и первой в мире кафедры коррозии, основанной в 1931 г. в Московском институте цветных металлов.

Электрохимическая теория коррозии, справедливо отмечал академик Я. М. Колотыркин, «указала путь не только к оценке химического сопротивления металлов и сплавов, но и к повышению их стойкости за счет направленного легирования самого металла, модифицирования агрессивной среды и регулирования потенциала».

Коррозия многолика. Стойкость конструкционных материалов в отличие от их механических характеристик и физических свойств зависит от природы, состава и структуры самого материала, от технологической среды и условий эксплуатации. Пусть в ничтожном количестве, но почти любой металл содержит примеси. Поэтому разрушение часто носит локальный характер, начинаясь там, где находится скопление примеси. Особенно это стало опасно в последние годы, когда условия эксплуатации по сравнению с 30—40-ми годами стали жестче, суровее: коррозионное растрескивание металла недопустимо в изделиях очень многих отраслей промышленности — авиационной, химического и атомного машиностроения, нефтяного машиностроения.

Если среда электропроводна, а это бывает почти всегда, то на поверхности металла протекают электрохимические реакции: на аноде идет окисление металла, на катоде — восстановление. Скорость этих процессов подчиняется законам электрохимической кинетики. Казалось бы, в проводящих средах поверхность металла имеет повсюду одинаковый потенциал, разности потенциала нигде быть не должно, а следовательно, не должно быть и электрохимических реакций. Но нет! Разность создается и наличием в конструкции разных металлов и одинаковых, но по-разному обработанных (металл, подвергнутый, например, механической обработке, и металл после обжига образуют гальваническую пару), и наличием узких зазоров и тонких неэлектропроводных пленок, даже различной аэрацией среды, и коррозия начинает разъедать металл.

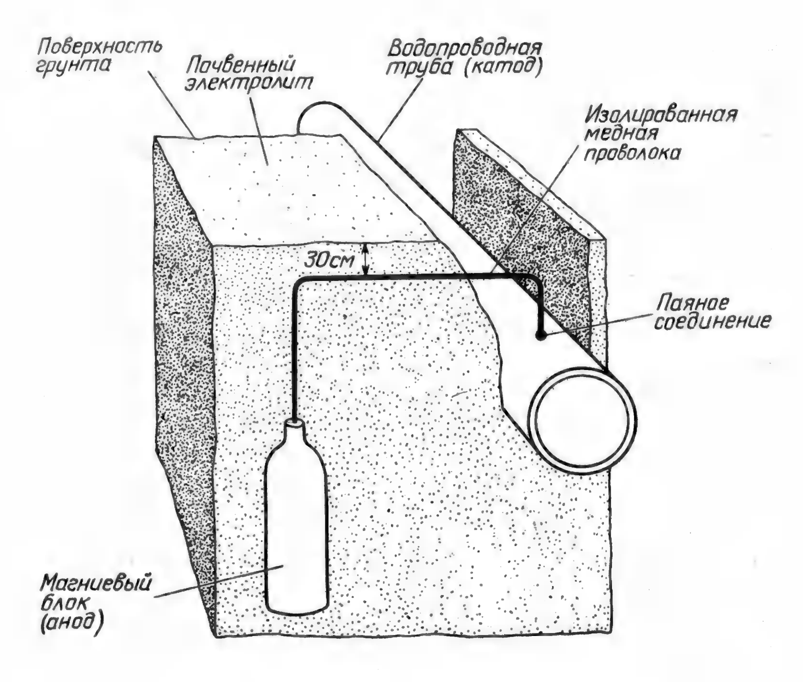
Весьма интенсивно идет она в тех случаях, когда два различных металла находятся в электрическом контакте с поверхностной пленкой атмосферной влаги, которая служит электролитом. С увеличением глубины концентрация кислорода в воде уменьшается. Это значит, что на определенной глубине на опущенном в воду металле, допустим, на обшивке корпуса корабля, будет достигнут равновесный потенциал реакции восстановления кислорода. Поверхность, находящаяся ближе к ватерлинии, поведет себя в этом случае как катод, а находящаяся глубже — как анод. На аноде же металл и начнет разрушаться.

Та же ситуация складывается в трубопроводах, если концентрация кислорода в грунте различна. На поверх-

ность металла попадает капля влаги, тотчас в центре капли, где кислорода мало, металл становится анодом и растворяется, а роль катода начинают играть края капли, более доступные влиянию кислорода. На краях будет осаждаться гидроокись металла.

В городах, где имеется сеть трамвайных линий, кабелей, проводов и труб, металл разъедает коррозия, возникающая под действием блуждающих токов. При действии на металл активаторов, вроде ионов хлора, начинается так называемая питтинговая коррозия. Очень опасна межкристаллитная коррозия; она идет вдоль сварных швов. Коррозию увеличивают механическая нагрузка, трение, высокие скорости потока. В борьбе с коррозией ученые и инженеры применяют более стойкие материалы: алюминий, титан, различные сплавы, пластмассы. Благодаря тому что на поверхности алюминия образуется тонкий слой окисла, предохраняющий расположенный под ним металл от дальнейшей коррозии, разрушается он не так быстро, как железо. Магний тоже защищен от коррозии пленкой окисла. Хорошая защитная пленка образуется на поверхности сплавов железа с хромом. Эти сплавы и есть всем известная нержавеющая сталь. Из ее листов собрана знаменитая скульптура Мухиной «Рабочий и колхозница» у северного входа на ВДНХ в Москве. А находящийся неподалеку от нее, у вестибюля метро, монумент в честь покорения космоса, сделанный в виде 99-метрового шлейфа, изготовлен из отшлифованных до блеска листов титана. Он простоит сотни лет. Из титана сделан и памятник Юрию Гагарину в Москве.

Металлурги создали десятки легированных сплавов, медленно поддающихся коррозии, а химики — десятки способов уменьшения количества веществ, вызывающих коррозию в тех средах, где приходится находиться металлическим конструкциям. Для защиты оборудования изобретены особые вещества — ингибиторы, уменьшающие коррозию в сотни и тысячи раз. Это органические соли и кислоты, амины, хроматы, фосфаты. Чтобы уберечь металлические поверхности от ржавчины, их покрывают органическими и неорганическими веществами, красками, лаками, анодируют, фосфатируют, оксидируют, хромируют. Изделия из железа оцинковывают. Если цинковое покрытие разрушается, возникает гальваническая пара: цинк становится анодом, железо — катодом, и тогда кор-



Катодная защита железных водопроводных труб

розионному воздействию подвергается цинк, а на железе идут восстановительные процессы, и его коррозия начинается лишь после того, как прокорродирует весь цинк. Об этих тонкостях хорошо осведомлены кровельщики.

Аналогичным образом защищают от коррозии металлические трубы подземных нефтепроводов и газопроводов, мачты электропередач, железнодорожные рельсы, конструкции в портах и доках. Менее благородный металл (цинк, например) не обязательно используют для покрытия; достаточно соединить проводником два металла. Магниевый анод окружают смесью гипса, сульфата натрия и глины, чтобы обеспечить проводимость ионов, и соединяют с трубой. Труба в этом гальваническом «элементе» играет роль катода и поэтому не корродирует. Этот метод получил название протекторной защиты, или защиты с жертвенным анодом.

Катодной поляризации защищаемого металла можно добиться и наложением тока от внешнего источника, подключением, например, трубы к его отрицательному

полюсу. Тогда на защищаемой конструкции идут катодные процессы, а анодные, обусловливающие коррозию, протекают на вспомогательном электроде. За последние годы разработан и метод анодной защиты. Его применяют к металлам и сплавам, способным пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону, иначе говоря, к металлам, на поверхности которых может при анодной поляризации образовываться пассивная пленка. Эта пленка и защищает металл от коррозии.

Для борьбы с блуждающими токами на подземных металлических сооружениях служит электродренаж: опасные в коррозионном отношении анодные зоны сооружений соединяют с источниками блуждающих токов (трамвайными рельсами, кабелями). Ток идет тогда по металлическому проводнику, и анодная реакция, при которой металл растворяется, не возникает.

Весьма эффективны комбинированные методы защиты. В дополнение к покрытию трубопроводов и газопроводов различными изоляционными материалами на них налагают катодную или анодную защиту, предохраняющую металл от коррозии в местах повреждения изоляционного слоя.

Молекулярная электроника

В ночь с 12 на 13 июня 1944 г. немецкие дальнобойные артиллерийские батареи открыли по английскому побережью сильный и продолжительный огонь. Через несколько минут после окончания обстрела наблюдатели на постах противовоздушной обороны заметили странные самолеты, летевшие через Ла-Манш. Они издавали звук, не похожий на звук обычных самолетов, из их хвостовой части вырывалось пламя. Это были снаряды Фау-1, а через три месяца над Лондоном раздался мощный гул, напоминающий раскаты грома, и на город упала первая баллистическая ракета Фау-2. Всего на территории Лондона взорвалось около двух с половиной тысяч снарядов Фау-1 и Фау-2. Они разрушили несколько тысяч домов, а потери гражданского населения превысили 43 тысячи человек убитыми и ранеными. «Эта новая форма атаки возложила на жителей Лондона бремя, пожалуй, еще более тяжелое, чем воздушные налеты 1940 и 1941 гг.,— писал потом Черчилль.— Состояние неизвестности и напряженности становилось более сильным. Ни наступление

дня, ни облачность не приносили утешения... Слепая сила этого снаряда внушала человеку чувство беспомощности».

Для управления дальностью полета ракеты применялись интеграторы, работа которых была основана на законах электролиза. Так фашисты использовали научное открытие Фарадея против его соотечественников.

Способность приборов интегрировать входной электрический сигнал по времени вытекает из известного закона: масса образовавшегося или растворившегося вещества на электроде пропорциональна силе тока и времени его прохождения. Электрохимические интеграторы имеют относительно небольшую массу и габариты; они обладают значительным объемом памяти, а диапазон времени интегрирования может быть доведен до нескольких лет. Погрешность работы при этом не превысит нескольких процентов.

Рассмотрим, например, ртутный интегратор. Это стеклянный капилляр, заполненный двумя столбиками ртути, которые разделены зазором электролита на основе солей ртути. При прохождении тока на ртутном аноде ртуть растворяется и осаждается на катоде. Это проявляется как продвижение зазора электролита в сторону анода. Величина продвижения зазора, которую можно либо регистрировать визуально на шкалах, расположенных вдоль капилляра, либо фотографировать, в соответствии с законами Фарадея пропорциональна количеству прошедшего электричества, а в случае постоянного стабилизированного тока — времени работы устройства.

Ртутные интеграторы используются в счетчиках времени наработки радиоэлектронной аппаратуры, отдельных узлов и блоков, механизмов и устройств. Пределы измерения достаточно высоки — от 1000 до 5000 часов. Применяют их и в счетчиках для определения емкости химических источников тока и зарядного состояния аккумуляторов, приборов контроля блуждающих токов и интегральных доз облучения, в биологических исследованиях, для контроля за состоянием батарей энергопитания на космических кораблях.

Дискретные хлор-серебряные интеграторы, имеющие вид малогабаритных радиоламп (они-то и работали на Фау-1), дают в зависимости от тока временные интервалы от нескольких секунд до нескольких недель. Сегодня они применяются на дозиметрических приборах, в анализаторах, реле времени.

В самонастраивающихся автоматических системах типа персептронов, распознающих образы в форме печатного или рукописного текста, рисунка, человеческого голоса, работают мемисторы — электрические управляемые сопротивления на медной основе. Сопротивление одного из электродов, сделанного в виде пленки, изменяется посредством нанесения или снятия меди при электролизе.

При изменении скорости движения электролита у электродов меняется величина диффузионного тока. Это явление положено в основу электрохимических датчиков с высоким порогом чувствительности — датчиков давления, датчиков уровня звуковых и других сигналов, угловых акселерометров, тахометров.

Среди устройств индикаторной техники индикаторы на жидких кристаллах, применяемые в часах, калькуляторах и других приборах, более экономичны, компактны и надежны по сравнению с электронно-лучевыми трубками. Но их использование ограничено малым температурным диапазоном и небольшим углом зрения. В последнее время инженеры проявляют большой интерес к электрохимическим индикаторам информации. Возбужденные зоны в таких приборах поглощают свет, а не рассеивают его, как в жидкокристаллических, отчего изображение под углом не искажается. Электрохимические индикаторы обладают памятью, то есть хранят записанную информацию до тех пор, пока она не будет стерта или заменена новой. Наконец, электрохимические индикаторы не вызывают радиопомех, они малочувствительны к электромагнитным и электрическим полям.

Принципы их действия основаны на самых различных электрохимических процессах, сопровождаемых электрооптическими эффектами: тут и электроосаждение металлов, и электрохимическое выращивание интерференционных пленок, когда реализуемый цвет определяется толщиной пленки окисла на металле, и изменение окраски при электрохимическом окислении или восстановлении ионов металла с переменной валентностью, и изменение окраски раствора органического вещества в результате электрохимического восстановления или окисления другого вещества, тоже находящегося в растворе.

Используются в приборах и электрокинетические явления. Акселерометры, например, основаны на известном нам электроосмосе, а некоторые дисплеи — входные устройства отображения информации, с которыми мы

встречаемся ежедневно, глядя на электронные часы, спортивные табло или светящиеся рекламы,— на электрофорезе. В дисплее заряженные частицы белого пигмента переносятся под действием электрического поля в окрашенной жидкой неводной среде и фиксируются на прозрачном электроде, который после этого выглядит белым на темном фоне окружающей жидкости. Недалеко то время, когда электрохимические индикаторы будут использоваться в качестве цветных телевизионных и дисплейных экранов.

Разработкой и теорией построения электрохимических преобразователей информации занимается новая область науки и техники — молекулярная электроника.

Электричество живых клеток

Естественно, что точные количественные законы электролиза Фарадея послужили основой для создания новых методов анализа, столь необходимых современной химии: ведь прежде чем использовать то или иное вещество на практике, надо выяснить его химический состав и свойства.

По количеству выделившегося при электролизе вещества можно установить суммарное количество электричества. И наоборот, по количеству протекшего электричества можно определить содержание веществ в растворе, толщину гальванических покрытий, окисных пленок и тому подобное. Поскольку потенциалы большинства электродных реакций известны, какие вещества содержатся в растворе определяют и по величине потенциала, при котором протекает реакция.

Кулонометрическим анализом с применением различных кулонметров — приборов для определения количества электричества по выделившемуся количеству ртути, серебра, меди, чаще всего пользуются для определения тяжелых металлов в продуктах и веществах. По существу, такие приборы представляют собой усовершенствованный вид вольтаметров Фарадея. Есть и такая операция «кулонометрическое титрование». Оно заключается в том, что электролитически генерируется реактив, вступающий во взаимодействие с определенным веществом. По количеству электричества, затраченного на титрование вещества, судят о его концентрации.

Известны и другие методы, основанные на электролизе

(например, гравиметрический электроанализ) и используемые для количественного определения или разделения металлов или для извлечения и концентрирования следов металлов.

Если же надо определить небольшое количество вещества, в ход идет полярографический анализ.

В заводских и институтских лабораториях чаще всего прибегают к титрометрическим объемным методам анализа. Количество вещества определяют по величине добавленного реактива, который нейтрализуется, окисляет, восстанавливает или осаждает исследуемое вещество до достижения момента эквивалентности — так называемой точки титрования. Ее находят при помощи подходящего индикатора или инструментально. В последнем случае конечная точка титрования обнаруживает себя по резкому изменению тока при определенном потенциале электрода, по изменению электропроводности раствора или по изменению потенциала. Разработаны самые различные приборы, многие из них действуют автоматически.

Химикам очень часто требуется контролировать концентрацию ионов водорода, обусловливающую активность или кислотность растворов. В таком контроле возникает нужда, когда ведется постоянное наблюдение за процессами в химической, пищевой и многих других отраслях промышленности. Для этих целей служат потенциометры с ионоселективными электродами разнообразной конструкции.

Почти полвека назад академик Борис Петрович Никольский отметил, что стекло обладает ионообменными свойствами. В водных растворах стекло гидратируется, и если раствор кислый, нейтральный или слабощелочной, ионы водорода в растворе замещают ионы натрия на поверхности стекла. Разность потенциалов на границе раздела стекло — раствор определяется тогда концентрацией водородных ионов. Это свойство (так называемая селективность) используется при создании стеклянных электродов для измерения кислотности растворов. Созданы были не только стеклянные ионоселективные мембраны, но и мембраны, изменяющие числа переноса ионов из фторида лантана, хлорида, бромида, йодида серебра и других веществ. Стало возможным определять концентрацию ионов галогенидов в различных растворах.

Широко пользуются электрохимическими методами медицина и физиология. Чтобы определить разность

электрических потенциалов между двумя точками живой клетки, применяют микроэлектроды — тоненькие стеклянные трубочки с металлическими наконечниками, заполненные физиологическим раствором. В свое время исследователи предпринимали попытки измерить содержание кислорода с помощью незащищенного платинового электрода, вводимого в контролируемый орган. Из этого ничего не получилось, так как компоненты крови и других биологических жидкостей адсорбировались на электроде и препятствовали восстановлению кислорода. В катетерных микроэлектродах современной конструкции платиновый (индикаторный) электрод вместе с электродом сравнения помещен в раствор электролита, отделенный от анализируемой крови гидрофобной (несмачиваемой) пористой пленкой из тефлона. Растворенный в крови кислород диффундирует через заполненные газом поры тефлоновой пленки в электродное отделение и восстанавливается на платиновом электроде.

Когда кровь течет через капилляры кровеносной системы, возникают потенциалы течения, являющиеся одним из источников биопотенциалов. Установлено, например, что один из пиков электрокардиограммы обусловлен возникновением потенциалов течения крови в коронарных сосудах сердца. Эти потенциалы измеряют в кардиологических клиниках и лабораториях.

В медицинской практике широко применяют электрофорез. Он служит для разделения белков, аминокислот, антибиотиков, ферментов, антител, для диагностики и контроля за ходом болезни. Столь же распространен и ионофорез — метод введения лекарственных веществ в организм через кожу постоянным током.

Известный аппарат «искусственная почка», к которому подключают больного при острой почечной недостаточности, основан на явлении электродиализа. Кровь протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой площади мембран и наложенному электрическому полю из крови удаляются шлаки — продукты обмена и распада тканей.

Размышляя о взаимодействии химических и электрических явлений, Фарадей сказал: «Как ни чудесны законы и явления электричества, которые мы наблюдали в мире неорганического вещества и неживой природы, интерес, который они представляют, вряд ли может сравниться с

тем, что вызывает та же сила в соединении с нервной системой и жизнью».

И в самом деле, ваша рука только что перевернула прочитанную страницу, мыщцы вашего глаза направили его на эти строки, другие мышцы изменили кривизну хрусталика, чтобы сфокусировать изображение букв на поверхности сетчатки... Все это произошло по приказу нервных импульсов, генерируемых в нервной клетке. Во многих, если не во всех биологических процессах мы при внимательном рассмотрении обнаружим электрохимические звенья.

Еще в середине прошлого века была высказана мысль, что поверхность живой клетки имеет общие свойства с электродом в гальванической ячейке. Это оставалось гипотезой до середины 20-х годов нашего столетия, когда стало ясно, что клетки окружены тонкой мембраной весьма сложной структуры. Отдельные части мембраны обладают полупроводниковыми или ионоселективными свойствами — пропускают ионы одного знака или одного элемента (либо калия, либо натрия, например). На такой избирательности основано появление мембранного потенциала, от которого зависит работа информационных и энергопреобразующих систем организма. Мембранный потенциал обеспечивает передачу нервных импульсов, с помощью которых мозг командует работой органов и тканей, а также преобразование химической энергии в механическую.

Нервная клетка, нейрон, представляет собой звездообразное тело и состоит из тонких отростков — дендритов и аксона — длинного отростка. Конец аксона переходит в тонкие волокна, которые оканчиваются в мышце или синапсах — местах соединения с другой клеткой. Клетка отделена от окружающей ее среды мембраной, играющей особую роль в образовании и передаче нервного импульса.

Внутри клетки концентрация ионов калия намного больше, чем вне клетки, а концентрация ионов натрия — меньше. Благодаря этому на стенке клетки возникает двойной электрический слой. Так как мембрана в состоянии покоя хорошо проницаема для ионов калия и менее проницаема для ионов натрия, между внутренней частью клетки и внешней средой возникает разность потенциалов, составляющая 60—100 милливольт, причем внутренняя часть клетки заряжена отрицательно по отношению к околоклеточной жидкости.

При раздражении клетки двойной электрический слой частично разряжается и, когда потенциал покоя снижается до 15—20 милливольт, пропускная способность мембраны по отношению к ионам натрия резко возрастает, и они устремляются внутрь клетки. Как только положительная разность потенциалов между внутренней и внешней поверхностями мембраны достигнута, поток ионов натрия иссякает. В тот же миг открываются каналы для ионов калия, и потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Это, в свою очередь, уменьшает проводимость по иону натрия, и потенциал в конце концов достигает значения потенциала покоя.

Возникающий в клетке сигнал распространяется по аксону за счет проводимости находящегося внутри него электролита. Если аксон имеет особую изоляцию — миелиновую оболочку, то электрический импульс проходит эти участки значительно быстрее, и общая скорость определяется величиной и количеством неизолированных участков.

Так формируется и распространяется нервный импульс.

Возбуждение и сокращение мышцы связано с переносом ионов натрия и калия через мембрану, окружающую мышечное волокно. Природа потенциала действия здесь та же, что и в аксоне, только основную роль играют ионы кальция. После возбуждения концентрация кальция резко увеличивается; это вызывает сокращение миофибрилл, состоящих из параллельно расположенных тонких нитей — белка актина и толстых нитей — белка миозина. По окончании сокращения кальций выводится обратно. Движение белковых нитей по отношению друг к другу, лежащее в основе сокращения мышц, нуждается в энергии. Энергию дает гидролиз универсального горючего, необходимого для функционирования биологических систем,— аденозинтрифосфорной кислоты, сокращенно АТФ.

Синтезируется АТФ благодаря присутствию на внутренних поверхностях мембраны ферментов, осуществляющих реакцию окисления питательных веществ. Окисление порождает в мембране скачок потенциала.

Постепенное сгорание питательных веществ можно уподобить электрохимической реакции, протекающей в топливном элементе. Коэффициент полезного действия энергетических превращений в клетках может достигать 80 процентов, то есть такой величины, которой еще не удалось достигнуть ни одному искусственному преобразователю энергии.

На пороге новых открытий (вместо эпилога)

Ученые полагают, что дальнейшее развитие электрохимии будет связано главным образом с менделеевским направлением — с более полным раскрытием роли химических стадий в электрохимических процессах. При исследовании проводников и полупроводников будут открываться особенности структуры границы раздела раствора с электродом, обнаружатся новые особенности кинетики и механизма процессов, протекающих на таких границах, будут изучаться пути направленного регулирования скорости и селективности электродных реакций. В исследованиях примут участие компьютеры всех рангов и типов. Они должны помочь человеку найти оптимальные пути реализации основных идей — получения электричества за счет химических реакций и проведения химических реакций при помощи электричества.

Среди наиболее перспективных областей в исследованиях следует отметить фотоэлектрохимию, квантовую электрохимию, твердые электролиты и суперионные проводники с аномально высокой ионной проводимостью, биоэлектрохимию, создание электрохимических преобразователей информации, усовершенствование электролиза, в том числе разработку новых его видов, например магнетолиза, вызываемого наложением мощных магнитных полей на ячейку.

В ближайшие десятилетия первичными источниками энергии останется ископаемое топливо и расщепляющиеся материалы. Но запасать энергию, возможно, удастся с помощью электрохимических процессов. Имеется в виду электролитическое получение водорода, а затем по мере необходимости его использование в топливных элементах или в двигателях внутреннего сгорания, а также создание и использование новых аккумуляторов на основе необычных электрохимических систем.

Хранить и передавать энергию вполне могут такие элементы, как хлор, цинк, алюминий, обладающие высоким химическим потенциалом. И хотя при создании первичных источников энергии до сих пор использовался один цинк, известно, что алюминий годится для этой цели гораздо больше. Сегодня он служит только конструкционным материалом, но в будущем наверняка найдут способы извлекать из него двойную пользу и включать в гальвани-

ческие элементы. Ведь если сделать его анодом гальванического элемента, можно будет создать батарею с удельной мощностью 220 ватт-часов на килограмм массы. Это перекроет все известные возможности гальванических батарей и даже тепловых двигателей, удельная мощность которых не превышает 175 ватт-часов на килограмм. Эксплуатационная стоимость такой системы питания электромобиля будет вполне сравнима со стоимостью бензина.

В качестве электродов в аккумуляторах, возможно, будут использовать не металлы, а электропроводные полимеры, такие, как полипиррол, способные запасать электроэнергию, преобразуя ее в энергию химических реакций — синтез новых химических соединений. Такие аккумуляторы откроют новый путь к созданию «чистого автомобиля» — электромобиля.

Сегодня общеизвестно, что во многих случаях экономически и экологически целесообразно ископаемые углеводородные топлива не сразу сжигать в топках электростанций, а вначале удалять из них нежелательные компоненты (свинец, мышьяк, цинк, ртуть, кадмий, никель, селен, серу) и только потом превращать их в смесь окиси углерода и водорода, которую можно транспортировать по трубам, хранить и использовать в топливных элементах. В перспективе стоимость энергии, получаемой в мощных топливных элементах, будет соизмерима со стоимостью электроэнергии, получаемой на тепловых электростанциях.

В последнее время начал развиваться новый комплекс технологических процессов, среди которых электродные методы занимают важное место. При производстве алюминия предполагается использовать более низкоплавкие электролиты, а титан получать с помощью электролиза из расплавленных фторидов. Методом электролиза можно будет извлекать из отходов ценные металлы — серебро, медь, цинк, ртуть.

Размерная электрохимическая обработка металлов станет широко распространенным методом. Очень выгодно во всех отношениях полировать изделия и снимать шероховатости, особенно с деталей сложной формы или миниатюрного размера, именно электрохимическим способом. Точно так же будет все шире и шире развиваться органический электросинтез, позволяющий не только получать чистые продукты но и снизить число ступеней реакции.

Очень важно, что электрохимическая технология во всех ее разновидностях — одна из самых чистых и безо-

пасных для среды (во всяком случае по сравнению с термической технологией). Кроме того, электрохимические процессы способны поддерживать экологическое равновесие. Ведь, например, кислород, получаемый как побочный продукт при электролизе, можно использовать для аэрации воды в реках и озерах и улучшать там биологические условия. Многие опасные вещества можно обезвредить электрохимическим воздействием, причем действовать избирательно, только на самые опасные токсические компоненты, не расходуя электроэнергию на окисление других составляющих. Благодаря этому обезвреживание становится особенно экономически выгодным. Очистка вод электродиализом, электроосмотические методы сушки материалов и другие методы тоже будут способствовать охране среды.

Сейчас электрохимия служит медицине в основном только для измерений. В будущем это изменится. Может быть, удастся осуществить электродиализное удаление мочевины прямо из почечной системы, то есть перейти от аппарата «искусственная почка» к искусственной почке в буквальном смысле слова. Может быть, также будут созданы имплантируемые топливные элементы, где топливом будет служить ультрафильтрат крови; тогда проблема питания электростимуляторов сердца будет наконец решена оптимальным образом.

Успехи биоэлектрохимии, быть может, приблизят науку к выяснению всех загадок фотосинтеза — процесса образования органических веществ из углекислого газа, воздуха и воды, сопровождающегося выделением кислорода, и помогут модернизировать процесс разложения воды на кислород и водород. Недавно ученые из Института электрохимии имени А. Н. Фрумкина АН СССР обнаружили, что при освещении видимым светом системы, состоящей из зеленого пигмента — хлорофилла, помещенного на границе двух несмешивающихся жидкостей — воды и октана (органического вещества, содержащегося в бензиновых фракциях нефти), происходит выделение кислорода. Это значит, что хлорофилл на границе воды и октана работает как живая система зеленого листа и выделяет кислород из воды.

Еще одно интересное открытие сделали сотрудники того же Института электрохимии и Московского университета. Они доказали возможность ускорения электродных реакций с помощью биологических катализаторов и фер-

ментов. Оказалось, что фермент способен обмениваться с проводником электронами и осуществлять биоэлектрические реакции, сохраняя свою уникальную способность во сто крат увеличивать скорость реакций по сравнению даже с такими катализаторами, как платина. Это явление, названное биоэлектрокатализом, безусловно, явится основой будущих интенсивных технологий и обеспечит рентабельное производство многих соединений, в том числе и физиологически активных.

Нет сомнения, что каждый год будет приносить нам интересные новости о прогрессе в области взаимосвязи химических и электрических явлений, о новых открытиях и изобретениях. Наше время — время интенсификации во всех областях науки и техники. А это значит, что технологические процессы, рожденные содружеством электричества и химии, будут без промедления выдвигаться на первый план; ведь именно они и сулят нам кратчайшие пути достижения намеченных технических задач. Союз электричества и химии — прочная основа отличного качества продукции, высокой производительности труда, бережного отношения к природе и новых успехов в познании ее законов и механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

П о л л е р З. Химия на пути в третье тысячелетие.— М.: Мир, 1982.

К о р ы т а И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983.

Д а м а с к и н Б. Б., П е т р и й О. А. Современная электрохимия.— М.: Наука, 1965.

Э р д е и - Г р у з Т. Химические источники тока.— М.: Мир, 1974.

Ч и р к о в Ю. Г. Любимое дитя электрохимии.— М.: Знание, 1985.

Ф и о ш и н М. Я. П а в л о в В. Н. Электролиз в неорганической химии.— М.: Наука, 1976.

П а в л о в В. Н., Ф и о ш и н М. Я. Электросинтез органических соединений.— М.: Наука, 1971.

Л и д о р е н к о Н. С. и др. Введение в молекулярную электронику.— М.: Энергоатомиздат, 1984.

Ф р и д р и х с б е р г Д. А. Курс коллоидной химии.—Л.: Химия, 1984.

К о л о т ы р к и н Я. М. Металл и коррозия.—М.: Металлургия, 1985.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Георгий Яковлевич Воронков

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО
В МИРЕ ХИМИИ

Гл. отраслевой редактор *Демьянов В. П.*
Редактор *Иванов С. М.*
Мл. редактор *Терехина Н. П.*
Худож. редактор *Храмцов П. Л.*
Художник *Емельянова И. А.*
Техн. редактор *Найдёнова О. А.*
Корректор *Ткаченко С. П.*

ИБ № 8621

Сдано в набор 24.09.86. Подписано к печати 16.02.87 А 09847
Формат бумаги $84 \times 108^1/_{32}$. Бумага тип № 1 Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ л 7,56 Усл кр.-отт 7,77
Уч.-изд. л 7,67 Тираж 65 000 экз. Заказ 6—3051 Цена 25 коп
Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 877710.
Головное предприятие республиканского производственного объединения «Полиграфкнига». 252057, Киев-57, ул. Довженко, 3.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Издательство «Знание» выпускает подписную серию брошюр «Литература». Брошюры серии призваны освещать актуальные вопросы современного литературного процесса, рассказывать об участии литературы в формировании нового человека, говорить о новых исследованиях советских литературоведов, давать обзоры по всем литературным жанрам и проблемам, отмечать крупные юбилеи писателей.

Авторами брошюр выступают видные литературоведы, критики, писатели.

В серии представлены литературоведческие работы, доступные по изложению широкой аудитории читателей. Такие брошюры с интересом прочитает и школьный учитель, и студент, и специалист, и каждый, кто следит за литературной жизнью.

Эти книжки помогут читателям ориентироваться в огромном книжном мире, дадут возможность быть в курсе литературных событий.

Каждый месяц выходит одна брошюра (всего 12 книжек в год).

В 1987 году, в частности, готовятся к выпуску:

Горловский А. С. ГЕРОЙ СОВРЕМЕННОЙ СОВЕТСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

Показать на примере подлинных удач современной советской прозы значительность рядовых героев, таких их качеств, как самоотверженность в труде, патриотизм, стремление делать добро, активная жизненная позиция и т. д.,— основная задача автора. В брошюре анализируются книги Ч. Айтматова, В. Астафьева, В. Распутина, В. Быкова и других советских писателей.

Целкова Л. Н. ЖАНРОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННОГО СОВЕТСКОГО РОМАНА.

Рассматривая особенности романа как жанра литературы, основное внимание автор брошюры уделяет вопросам его композиции, так как именно в композиции наиболее зримо и полно отражаются единство и взаимосвязь содержания и формы литературного произведения.

В брошюре дается художественный анализ романов Ч. Айтматова, Ф. Абрамова, В. Катаева, Б. Окуджавы, Ю. Трифонова, В. Распутина и других советских писателей.

Белов С. Б. ПРОБЛЕМЫ МИРА И ВОЙНЫ В СОВРЕМЕННОЙ АМЕРИКАНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЕ.

Многие американские художники слова, такие, как Д. Джонс, Н. Мейлер, И. Шоу, У. Стайрон, Д. Ферси, К. Воннегут и другие, пишут о недопустимости фашизма и милитаризма, они изобличают войну как символ всей социальной американской системы.

Автор брошюры рассказывает о разных направлениях тематики войны и мира в литературе США.

Птушкина И. Г. А. И. ГЕРЦЕН (К 175-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ).

Задача брошюры — познакомить читателя с «напряженной» биографией выдающегося революционера-демократа А. И. Герцена, раскрыть своеобразие его таланта писателя-мыслителя, публициста, посвятившего свою жизнь и творчество борьбе за освобождение русского народа от

оков царского самодержавия и крепостного права, рассказать о месте его творческого наследия и, в частности, мемуаров «Былое и думы» в русской литературе XIX века.

Шкловский Е. А. СОЦИАЛЬНО-ЭТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В СОВРЕМЕННОЙ ПРОЗЕ.

Наше время характеризуется динамичным развитием социальных процессов. Перед советским обществом стоят важные вопросы — ускорение социально-экономического развития, борьба за мир, за социальное совершенствование. В этой связи возрастает роль человеческого фактора. Все эти и другие социально-этические проблемы отражаются в современной литературе.

На основе анализа произведений Ч. Айтматова, В. Астафьева, В. Белова, В. Быкова, Д. Гранина, В. Каверина, В. Распутина, Ю. Трифонова и многих других писателей автор рассматривает развитие художественных представлений о совершенствовании социалистического общества, о человеке наших дней.

Лаврин А. П., Пластов М. А. МОЛОДАЯ СОВЕТСКАЯ ПОЭЗИЯ.

В 80-е годы в литературу вошло новое поколение талантливых поэтов. Серьезный, принципиальный разговор об их творчестве необходим. Авторы брошюры дают общую характеристику молодой советской поэзии, анализируют основные ее тенденции и течения. Особое внимание уделяется гражданской тематике в стихах молодых, таким проблемам, как борьба за мир, советский патриотизм и социалистический интернационализм. Вместе с тем авторы говорят о стилевом разнообразии молодой поэзии, о взаимоотношении традиций и новаторства, о поисках новых форм.

Ужанков А. Н. ТВОРЧЕСТВО ПИСАТЕЛЕЙ ДРЕВНЕРУССКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

В последнее время значительно обострился интерес к произведениям древнерусской литературы. 10 томов памятников древнерусской литературы, серия книг «Сокровища древнерусской литературы» выпускаются в настоящее время. Думается, что широкому кругу читателей будет не безынтересно ознакомиться с создателями этих произведений. Рассказать о творчестве их авторов, показать их индивидуальное мастерство, индивидуальные стили древнерусских писателей и призвана предлагаемая книжка.

Подписная цена серии на год — 1 руб. 32 коп. Индекс серии в каталоге «Союзпечати» — 70069.



Георгий Яковлевич Воронков (р. 1934) — физико-химик и инженер-технолог, к. т. н. Окончил Московский торфяной институт и МГУ. Автор 30 изобретений, более 120 научных статей и книги "Хемотронные устройства" (1965 г.) Старший научный сотрудник Института горного дела им. Скочинского АН СССР

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО В МИРЕ ХИМИИ

Издательство «Знание»

Полвека назад на высоком берегу Тигра, близ Багдада, археологи раскопали глиняные сосуды, в которых лежали кусочки меди и железа. Для чего предназначались эти загадочные сосуды? Неужели древним обитателям здешних мест, шумерам, удалось изобрести гальванический элемент — тот самый, который работает в наших батарейках и аккумуляторах и которому мы обязаны тысячами самых разнообразных изделий?

В книге прослежена вся история электрохимии — от первых догадок о механизме электролиза до проектов космических батарей будущего и безотходных производств.

Перед читателем проходят Ломоносов и Берцелиус, Дэви и Фарадей, Петров и Оствальд, Аррениус и Вант-Гофф, Нернст и Фрумкин — все корифеи электрохимии.

25 коп.